

Zeitschrift

für

anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. und W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Königsberg, A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Rostock, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Göttingen, E. WEDEKIND-Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Ausgegeben am 11. Mai 1935

Dieses Heft enthält das alphabetische Autoren- und Sachregister für die Bände 220-222. Bibliotheken, die Einbandkosten sparen wollen, werden gut tun, immer 3 Bände mit dem dazugehörigen Register zusammen binden zu lassen.

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
GUNNAR ASSARSSON-Stockholm: Untersuchungen über Calciumaluminate. IV. Über die Eigenschaften des aus Calciumaluminatlösungen kristallisierenden Aluminiumhydroxyds. Mit 2 Figuren im Text. (8. März 1935.)	321
JULIUS MEYER-Breslau: Die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Dithionsäure. (14. März 1935.)	337
F. KRAUSS und C. OETTNER-Braunschweig: Beiträge zur Chemie der „Perverbindungen“. III. Neue Untersuchungen über „Persilikate“. Mit 3 Figuren im Text. (12. Februar 1935.)	345
G. TAMMANN und A. BÜCHNER Göttingen: Die Unterkühlungsfähigkeit des Wassers und die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des Eises in wäßrigen Lösungen. Mit 8 Figuren im Text. (26. Februar 1935.)	371
JULIUS MEYER und WILLY PFAFF-Breslau: Zur Kenntnis der Kristallisation von Schmelzen. II. (14. März 1935.)	382
Register für die Bände 220–222	389

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- H. BRINTZINGER und CH. RATANARAT: Zusammensetzung und Hydratation der komplexen Rhodano-Metallionen im gelösten Zustand. (11. März 1935.)
- H. BRINTZINGER, CH. RATANARAT und H. OSSWALD: Die Hydratation der Ionen, eine Funktion ihres elektrostatischen Potentials. (11. März 1935.)
- G. P. LUTSCHINSKY: Über die Temperaturkoeffizienten der Viskosität anorganischer Säurechloride. (16. März 1935.)
- F. REIFF, P. PÖHLS und W. OVERBECK: Das Verhalten von Quecksilbercyanid gegen Basen. (21. März 1935.)
- M. A. PORTNOW und A. M. SCHURAWLEW: Die Ammoniakate der Erdalkalinitrate. III. (21. März 1935.)
- F. SAUERWALD: Die Oberflächenspannung geschmolzener Metalle und Legierungen. V. Die Oberflächenspannung von Fe-C-Legierungen, Hg_5Tb_2 , $NaHg_2$, ihre zeitliche Veränderung bei Thallium und die Oberflächenspannung von Schlacken. Nach Versuchen von B. SCHMIDT und F. PELKA. (31. März 1935.)
- O. HÖNIGSCHMID und H. BAUDREXLER: Revision des Atomgewichtes des Tellurs. III. Mitteilung. Analyse des Tellurtetrachlorids. (1. April 1935.)
- A. SCHLEEDE: Zinkoxyd als Katalysator. (2. April 1935.)
- M. PESTEMER und P. BERNSTEIN: Über die Beeinflussung der Absorption wäßriger Cu^+ , Cu^{++} , Fe^{+++} , Ru^{+++} und Sm^{+++} -Ionenlösungen durch Calciumchloridzusatz, ein Beitrag zu den Chromophortheorien. (3. April 1935.)
- W. LANGE: Über die Verfärbung des Silberjodids durch wäßriges Ammoniak. (7. April 1935.)
- W. BILTZ, F. WEIBKE und E. MAY: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 64. Über das Vereinigungsvermögen von Platin und Phosphor. Mit röntgenographischen Beiträgen von K. MEISEL. (9. April 1935.)
- E. MÜLLER und K. MEHLHORN: Zur elektrolytischen Reduktion des Sauerstoffes zu Wasserstoffsuperoxyd. (11. April 1935.)
- A. v. KISS und R. KUKAI: Über den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen. II. (12. April 1935.)
- K. GERING und F. SAUERWALD: Über die innere Reibung geschmolzener Metalle und Legierungen. VI. Die innere Reibung von Pb, Cd, Zn, Ag, Sn, K, Na und die Frage der Strukturviskosität von Amalgamen. (13. April 1935.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 222, Heft 4

11. Mai 1935

Untersuchungen über Calciumaluminate. IV.

Über die Eigenschaften des aus Calciumaluminatlösungen kristallisierenden Aluminiumhydroxyds

VON GUNNAR ASSARSSON

Mit 2 Figuren im Text

In einigen früheren Arbeiten¹⁾ habe ich auseinandergesetzt, unter welchen Entstehungsbedingungen die hydratischen Verbindungen $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} (?)$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ und Al-Hydroxyd aus den reinen Calciumaluminatlösungen zwischen 20 und 90° auskristallisieren. Eine niedrigere Kristallisationstemperatur (+5°) begünstigt die Bildung obigen Pentaaluminats; bei dieser Temperatur kommt indessen noch ein Aluminat ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) hinzu. Die Bedeutung der Kristallisationsverhältnisse für die allgemeine Deutung der Abbindereaktionen der verschiedenen anhydrischen Zementverbindungen (20°) habe ich vorläufig behandelt²⁾; der Charakter der stark übersättigten Lösungen ist die Haupteigenschaft, nach welcher die sich hydratisierende Zementmasse beurteilt werden soll. Phänomenologisch wurde auch in diesem Zusammenhang die Kristallisation des Al-Hydroxyds behandelt. In der vorliegenden Arbeit sollen einige Eigenschaften des Al-Hydroxyds kurz angeführt werden, und zwar hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen den röntgenographisch und mikroskopisch nachweisbaren Kristalleigenschaften einerseits und der chemischen Zusammensetzung andererseits.

In den schon erwähnten älteren Arbeiten wurde nachgewiesen, daß das Al-Hydroxyd unter zwei verschiedenen Formen abgeschieden

¹⁾ G. ASSARSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 385; **205** (1932), 335; **214** (1933), 158. Die späteren, unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen ausgeführten Bestimmungen des Wassergehalts der Calciumaluminathydrate haben gezeigt, daß das Tetraaluminat $14\text{H}_2\text{O}$ — anstatt des früheren „wenigstens $13,5\text{H}_2\text{O}$ “ — und das Dialuminat $9\text{H}_2\text{O}$ enthalten. Der Wassergehalt des hexagonalen Trialuminats ist nach THORVALDSON und Mitarbeitern angegeben [Canad. J. Res. **1** (1929), 206].

²⁾ G. ASSARSSON, Zement **23** (1934), 1.

wird teils als diffus begrenzte Gelflocken, teils als mikro- oder kryptokristalline Schuppen, Kugeln, Büschel oder Sphärolithen.

Jene Form gehört mit den Bodenkörpern zusammen, die aus sehr stark übersättigten Lösungen abgeschieden werden; die Kristallisationsgebiete wurden in den Dreieckdiagrammen mit $E-F$ bezeichnet. Diese Form von Al-Hydroxyd kann nicht durch chemische Agentien von den gleichzeitig entstehenden, kristallinen Calciumaluminaten getrennt werden. Von weiteren Untersuchungen des gelförmigen Al-Hydroxydes muß daher abgesehen werden.

Die andere Form des Al-Hydroxydes bildet sich aus Lösungen, die Al_2O_3 und CaO in der molaren Proportion 1:1 bis 1:2 enthalten. Wird der Gehalt an CaO geringer ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : < 1$), so scheidet sich Al-Hydroxyd sofort ab. Die von selbst verlaufende Kristallisation der Monocalciumaluminatlösungen ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : 1-2$) scheidet das Al-Hydroxyd in Formen ab, die in habituellen und optischen Beziehungen recht verschieden sein können.

Methodisches

Als Mutterlösungen für das auskristallisierende Hydroxyd dienten zwei verschiedene Monoaluminatlösungen. Die genau abgewogenen Mengen von Calciumcarbonat und Aluminiumhydroxyd wurden im Sauerstoffgebläse zusammengeschmolzen. Durch zweckmäßiges Verfahren kann man eine vollständig zerschmolzene Masse des betreffenden Aluminats in hinreichend großen Mengen schnell schaffen; die Prüfung zeigte, daß die Umsetzung der beiden Komponenten vollständig war. Nach einem vorangegangenen Zerstoßen und Zerreiben im Achatmörser wurde das Monocalciumaluminat unmittelbar für die Herstellung der Lösungen verwendet; etwa 1 g auf 100 cm³ Wasser wurde für gewöhnlich gebraucht. Bei der nachfolgenden ungestörten Kristallisation zeigte es sich, daß die so erhaltenen Lösungen oft sehr instabil sind; sie scheiden Al-Hydroxyd innerhalb einiger Stunden ab, wenn sie mit Wasser zu beinahe jeder Konzentration verdünnt werden. Wird das gepulverte Monoaluminat eine Zeitlang aufbewahrt — z. B. im Laboratorium —, so verschwindet die Instabilität der Lösung allmählich, und man erhält beim Auflösen des Monoaluminats Lösungen von mehr stabilem Charakter¹⁾. Ein gleichartiges Deaktivieren ist von ROLLER²⁾ betreffs Zement ohne

¹⁾ Früher [Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 335] hatte ich die sehr instabilen Lösungen aus einem speziell hergestellten Monoaluminat erhalten. Neue Versuche, dieses Aluminat herzustellen, sind jedoch erfolglos gewesen.

²⁾ P. ROLLER, Ind. Eng. Chem. **26** (1934), 669 u. 1077.

Gips nachgewiesen worden. Diese beiden hier erwähnten, verschiedenartig reagierenden Lösungen kamen für die Herstellung der Mutterlösungen zur Verwendung.

Die Zusammensetzung des Hydroxyds kann nur dann festgestellt werden, wenn das Hydroxyd ziemlich rein oder nur von einem Aluminate bekannter Zusammensetzung verunreinigt ist. Im allgemeinen können die beigemischten Calciumaluminatate mikroskopisch bestimmt und die Zusammensetzung des Hydroxyds daraus berechnet werden; hierbei ist aber keine Rücksicht darauf genommen worden, daß die Körner eventuell ein wenig Kalk adsorbieren können, da diese Adsorption, wie aus den unten angeführten Versuchen hervorgeht, unter allen Umständen sehr unbedeutend ist. Außerdem eignen sich solche Mischungen verschiedener Substanzen nicht gut zur Aufnahme von Röntgenphotogrammen nach DEBYE-SCHERRER, da die Reflexlinien bei verschiedenen Mischungsverhältnissen nicht ohne weiteres ermittelt werden können. Möglichst aluminatfreie Al-Hydroxydpräparate sind deswegen angestrebt worden. Die Präparate wurden zu diesem Zwecke mit geeigneten, schwach sauren Lösungsmitteln oder mit reinem Wasser behandelt, wobei die Einwirkung auf das Hydroxyd wie auf das Aluminat mikroskopisch beobachtet worden ist. Verdünnte Essigsäure (0,1 n.) erwies sich als ein geeignetes Lösungsmittel für die tafelförmigen Aluminate. Bisweilen war es zweckmäßig, die lösende Wirkung der Essigsäure mit einer Pufferlösung (0,1 n-Na-Acetat) abzuschwächen. Die mehr schwerlöslichen Kristalle des regulären Tricalciumaluminats ertragen diese Behandlung; so war es möglich, diese Kristalle nur durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure zu entfernen; dabei hat sich aber eine wenigstens teilweise Auflösung des Hydroxyds nicht vermeiden lassen. Die dünnen Tafeln der hexagonalen Aluminate in den Hydroxydproben wurden auch durch Schütteln der Proben mit großen Volumina Wasser gelöst.

Die Präparate wurden danach mit Wasser, Azeton und Äther gut gewaschen, die letzten Spuren von Azeton und Äther wurden durch eine kurzzeitige Druckverminderung (bis etwa 20 mm Hg) entfernt.

Die Analysen der Präparate wurden mikroanalytisch ausgeführt.

Die Röntgenphotogramme wurden mittels zwei Cameras von 80 mm Durchmesser aufgenommen. Es wurde mit Cu-Strahlung gearbeitet; durch die Fenster der gebrauchten Siemensröhre traten nur die $K\alpha$ -Strahlen heraus. Um eine Veränderung der Präparate durch

Dehydratisieren in der Atmosphäre der Camera zu vermeiden, wurden die gepulverten Verbindungen in ein Kapillarrohr aus Lindemannglas eingeführt und dieses Rohr auf den Drahthalter der Camera eingelegt. Zur Bestimmung der numerischen Werte der Glanzwinkel wurden einige Aufnahmen der Reflexlinien von Kochsalz in ganz derselben Weise vorgenommen.

Ergebnisse

Die Lösungen liefern Bodenkörper, die je nach den verschiedenen Kristallisationsbedingungen einer gewissen Kristallisationsfolge entsprechen. Die Abhängigkeit der entstehenden Bodenkörper von der Temperatur und der Konzentration ist früher geschildert worden. Der allgemeine Verlauf der Kristallisation von Al-Hydroxyd soll daher nur dann erwähnt werden, wenn etwas Neues anzuführen ist.

Eine allgemeine Eigenschaft der stark instabilen Lösungen ist, daß sie immer Al-Hydroxyd als kleine Körner liefern, die im Polarisationsmikroskop keine Doppelbrechung zeigen. Bei der Bildung dieses Al-Hydroxyds bei verschiedenen Temperaturen kann jedoch mikroskopisch eine Verschiedenheit in bezug auf Lichtbrechung beobachtet werden. Das Hydroxyd, das sich aus den Lösungen bei $+5^{\circ}$ bis etwa 50° bildet, besteht fast ausschließlich aus Körnern, die die Lichtbrechung 1,52—1,54 besitzen; einzelne Körner können etwas stärker lichtbrechend sein, der Hauptteil zeigt jedoch immer den genannten Wert. Wenn die Kristallisationstemperatur der Mutterlösungen gesteigert wird, werden die sich bildenden Al-Hydroxydkörner stärker lichtbrechend. Bei 90° ist der Wert der Lichtbrechung 1,58—1,59; eine Doppelbrechung ist jedoch nicht wahrzunehmen. Die Produkte, die die zwischenliegenden Werte ($n = 1,54$ —1,58) besitzen, sind auch sehr homogen in bezug auf die Lichtbrechung der Körner (vgl. Tabelle 1).

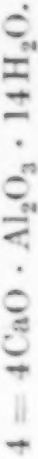
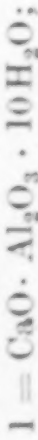
Die Zusammensetzung des Hydroxyds schwankt etwa in demselben Grade wie die Lichtbrechung. Der CaO-Gehalt ist oft so gering, daß man die Zusammensetzung ohne Korrektur für die verunreinigenden Aluminate beurteilen kann. Jedoch ist eine Umrechnung auf aluminatfreies Material in der Tabelle angeführt, wobei vorausgesetzt wird, daß alles CaO als mikroskopisch beobachtetes Aluminat zu rechnen ist. Die Analysen zeigen, daß das Hydroxyd bei $+5^{\circ}$, 20° , 40° , 50° einen Wassergehalt von $4\text{H}_2\text{O}$ auf ein Al_2O_3 enthält. Wird die Kristallisationstemperatur gesteigert, nimmt der Wassergehalt ab, und bei 90° bilden sich hauptsächlich

Tabelle 1
Die Zusammensetzung des Al-Hydroxyds

Vers.-Nr.	Anfangskonz. der Lösung mg in 100 cm ³		Endkonzentration d. Lösung mg in 100 cm ³		Zusammensetzung der Bodenkörper in Proz.			Ber. Zusam- mensetzung d. Al-Hydroxyds	1)	Durch- schnittliche Licht- brechung	Versuchs- temperatur
	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O				
1	75	42	18	30	49,78	5,45	44,77	1 : 3,87	I,1	1,53	5
2	20	11	13	10	56,14	2,61	41,25	1 : 3,94	I,4	1,53	5
3	128	72	20	32	57,30	1,85	40,85	1 : 3,88	I,4	1,53	20
4	90	50	40	40	58,20	0,03	41,77	1 : 4,06	I,4	1,53	20
5	75	42	20	32	59,10	0,12	40,78	1 : 3,89	I,4	1,54	20
6	105	65	30	40	55,15	5,04	39,81	1 : 3,64	M,4	n. b.	20
7	70	39	21	31	57,25	1,76	40,99	1 : 3,90	I,2	1,54	40
8	112	80	50	47	60,32	2,59	37,09	1 : 3,26	M,2	1,56	40
9	128	72	28	47	61,86	0,11	38,03	1 : 3,47	I,2	1,56	50
10	127	70	30	41	60,07	0,21	39,72	1 : 3,72	M,2	1,54	50
11	75	49	30	38	57,18	4,04	38,79	1 : 3,48	M,2	1,57	85
12	117	66	35	50	61,60	0,14	38,26	1 : 3,51	I,2	1,57	85
13	119	78	55	50	61,90	2,14	35,96	1 : 3,10	M,3	1,58	90
14	75	42	42	40	62,90	0,11	36,99	1 : 3,32	I,3	1,58	90
15a	128	70	70	50	50,70	7,25	42,05	1 : 4,06	I,2	1,52	20
15b			58	45	46,70	12,00	41,30	1 : 3,8	I,2, 4	1,52	20
16	128	70	70	52	51,66	7,17	41,17	1 : 3,86	I,2	1,54	40
17	100	60			59,50	0,10	40,40	1 : 3,83	M,2	n. b.	40

1) I = sehr instabile, M = weniger instabile Mutterlösung.

Mikroskopisch nachgewiesene Beimengung:



Hydroxydkörner, die Al_2O_3 und H_2O in einer Proportion unweit von dem Dreihydrate enthalten. Die stärkste Lichtbrechung ist auch hier beobachtet worden ($n = 1,58-1,59$).

Dem oben Gesagten ist noch hinzuzufügen, daß das Hydroxyd bei der Kristallisation bei 5° nur aus den sehr verdünnten Lösungen ziemlich rein zu erhalten ist; aus konzentrierten Lösungen erhält man das Monoaluminat ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), das sich durch seine Lichtbrechung ($n = 1,48$) von dem Hydroxyd ($n = \text{etwa } 1,52$) unterscheidet.

Die weniger instabilen Lösungen geben Hydroxyde verschiedener Formen. Bei niedrigeren Temperaturen ($+5^\circ$ bis 20°) bildet sich das Hydroxyd hauptsächlich als optisch isotrope Schuppen zusammen mit mehr oder weniger scharf begrenzten Kugeln. Das betreffende Hydroxyd enthält oft Monoaluminat; je niedriger die Temperatur ist, desto mehr Monoaluminat ist beigemischt. Auch bei 20° ist das Monoaluminat in den Bodenkörpern der stark konzentrierten Lösungen in einigen Versuchen nachgewiesen worden. Die Lichtbrechung der Hydroxydschuppen läßt sich nur schwer bestimmen; auf Grund der Brechung der Lichtstrahlen an den unebenen Kanten der gewöhnlich verhältnismäßig dicken Bruchstücke treten Brechungs- und Reflexionserscheinungen auf, welche die genaue Beobachtung der Wanderung der BECKE'schen Linie erschwert oder sogar unmöglich macht. Zusammen mit dem als Kugeln und Schuppen bei 20° kristallisierenden Hydroxyd werden oft dünne, sehr schwach doppelbrechende Hydroxydnadeln ($n = 1,585$, Doppelbrechung $0,003$, optisch positiv in der Längsrichtung) in geringen Mengen beobachtet.

Bei einer Kristallisationstemperatur von $40-50^\circ$ wurde unter ganz besonderen Bedingungen das nadelförmige Hydroxyd in etwas reichlicheren Mengen erhalten. Als letztes Kristallisationsprodukt bildet es sich oft zusammen mit Di- und Trialuminaten nach monatelangem Kristallisieren aus Lösungen, deren Anfangskonzentration etwa $100 \text{ mg Al}_2\text{O}_3$ und 60 mg CaO ist. Gewöhnlich wird dabei das schuppenartige isotrope Hydroxyd gleichzeitig gebildet; ein großer Teil der Schuppen besteht jedoch aus kleinen Sphärolithen des nadelförmigen Hydroxyds. Ganz frei von dem schuppenartigen Hydroxyd wurden die Nadeln nur äußerst selten erhalten. So belief sich das Präparat, welches aus einem Liter Mutterlösung durch monatelanges Kristallisieren erhalten wurde, auf einige Milligramm. Nach Auslösen der beigemischten Aluminate blieb nur etwa 1 mg zurück. Dies ist das

reinste Präparat, das bis jetzt von mir erhalten worden ist; es wurde zur Herstellung eines Röntgenfilms verwendet. Andere Präparate enthielten immer Schuppen, wahrscheinlich von anderer Hydroxydform. Eine Analyse eines solchen Präparates ist in der Tabelle 1 angeführt (Versuch Nr. 17). Dieses Präparat bestand hauptsächlich aus Sphärolithen des nadelförmigen Hydroxyds und besaß eine Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3,83$. Von dieser Analyse ist es nicht möglich festzustellen, welche Zusammensetzung dem nadelförmigen Hydroxyd zukommen soll; nach der Lichtbrechung zu urteilen, dürfte es ein Trihydrat sein.

Sämtliche Analysen des zwischen 5 und 50° kristallisierenden Hydroxyds zeigen einen Wassergehalt, der zwischen 3,5 und 4 Mol H_2O liegt.

Die höhere Kristallisationstemperatur gibt ein Al-Hydroxyd, das gegen Säuren widerstandsfähiger ist. Das Gemisch von Aluminat und Al-Hydroxyd läßt sich wenigstens eine kurze Zeit ohne Risiko mit sehr verdünntem HCl (etwa 0,1 n.) behandeln; die Aluminate werden dabei größtenteils gelöst, das Hydroxyd dagegen nicht wesentlich angegriffen. Das Hydroxyd besteht aus Sphärolithen, die stark doppelbrechend sind, so daß die einzelnen Kristalltafeln gut beobachtet werden können; die mittlere Lichtbrechung läßt sich auch innerhalb etwa 0,01 feststellen und beläuft sich bei den bei 90° kristallisierenden Produkten auf 1,58—1,59. Die Zusammensetzung ist annähernd $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; doch ist oft ein nicht unbedeutender Überschuß an H_2O bemerkbar. Die Analysen der aus einer und derselben Lösung bei verschiedenen Kristallisationsstufen gewonnenen Hydroxyde zeigen, daß die zuerst kristallisierende Menge ein geringeres Lichtbrechungsvermögen und einen größeren Wassergehalt besitzt als die sich später bildenden Hydroxydformen, wie in einer früheren Arbeit schon nachgewiesen worden ist¹⁾.

Nach den mikroskopisch beobachteten Al-Hydroxydformen zu urteilen, wären mehrere durch spezifische Eigenschaften sich unterscheidende Hydroxydformen zu erwarten. Es mag daran erinnert werden, daß nicht nur die Lichtbrechung, sondern auch die Doppelbrechung der Produkte mit der Kristallisationstemperatur eine Steigerung erfährt, und daß so verschiedenartige Kristallformen wie schwach doppelbrechende Nadeln und stark doppelbrechende Tafeln beobachtet werden können.

¹⁾ G. ASSARSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 158.

Um diese Verhältnisse näher zu beleuchten, wurden die Produkte mittels Pulveraufnahme nach DEBYE-SCHERRER systematisch untersucht. Dabei wurden solche Hydroxydpräparate angestrebt, die (ohne Behandlung mit Säuren) möglichst aluminatfrei waren und die sich bei den anscheinend günstigsten Kristallisationsbedingungen der betreffenden Temperatur gebildet hatten. Eine große Anzahl solcher Filme wurden aufgenommen; diejenigen, die die unten behandelten Fragen am besten beleuchten, sind auf Fig. 1 wiedergegeben. Die Meßreihen der Glanzwinkel sind auf Tabelle 2 als $\sin^2 \vartheta$ angegeben.

Die Pulveraufnahmen zeigen folgendes. Bei Vergleich der Reflexwinkel von Präparaten, die bei derselben Temperatur und ohne Berücksichtigung besonderer Vorsichtsmaßregeln kristallisiert sind, kommen im allgemeinen keine nachweisbaren Verschiedenheiten zum Vorschein; aus den sehr instabilen und den stabileren Lösungen werden Hydroxydformen (Körner bzw. Schuppen oder Sphärolithe) abgeschieden, die dieselben Glanzwinkel und relative Stärke der Linien aufweisen. Wenn den Lösungen in bezug auf die Hydroxydformen verschiedene Eigenschaften zuzuschreiben wären, so hätte man neue $\sin^2 \vartheta$ -Werte erwarten können, da sich das Hydroxyd einerseits schnell bildet (innerhalb ein paar Stunden), andererseits oft langsam als Schuppen kristallisiert. Man dürfte daraus schließen, daß es für die Struktur der Kristallite ohne Bedeutung ist, ob das Hydroxyd — wie im ersteren Falle — aus sehr instabilen Lösungen als kleine, optisch isotrope Körner, oder — wie im letzten Falle — aus den stabileren Lösungen als optisch doppelbrechende Sphärolithe entsteht.

Ein Einfluß der Kristallisationstemperatur gibt sich darin zu erkennen, daß die Reflexlinien der bei höheren Temperaturen abgeschiedenen Hydroxydformen schärfer hervortreten als diejenigen der bei niedrigeren Temperaturen kristallisierenden Hydroxyde. Das bei 90° kristallisierende Hydroxyd zeigt eine Reihe von Doppellinien, die gegenseitig von ziemlich derselben Stärke sind. Diese Linien lassen sich sehr gut messen. Die Hydroxyde der niedrigeren Kristallisationstemperaturen zeigen an den Stellen der betreffenden Doppellinien Streifen; wenn man die Kanten dieser Streifen mißt, stimmen die Abstände der Streifen mit den Lagen der Doppellinien gut überein. Zwischen den scharfen Linien der bei höherer Temperatur kristallisierenden Hydroxydformen gibt es schwache, jedoch gut meßbare Reflexlinien. Diese sind in den Films der bei niedrigerer

Temperatur kristallisierenden Hydroxyde oft ausgewischt; sie geben sich als eine allgemeine Schwärzung der Films zu erkennen.

Kleine Schwankungen der $\sin^2 \vartheta$ -Werte werden oft beobachtet; besonders merkbar wird dies Verhalten bei großen $\sin^2 \vartheta$ -Werten. Bei Verwendung von sowohl dem Lindemannkapillar als dem Konkondraht kommt dies zum Vorschein. Inwieweit die kleinen Veränderungen der Lagen der Reflexlinien mit der Zusammensetzung oder mit den Entstehungsbedingungen der Al-Hydroxydpräparate zusammenhängen, konnte nicht entschieden werden, trotz Aufnahme von Pulverphotogrammen vieler verschiedenartig hergestellter Bodenkörper. Jedoch ist das Verschieben der Reflexlinien — bei $\sin^2 \vartheta = 0,280$ ist der größte beobachtete Betrag 0,007 — nicht von der Größenordnung, daß es sich auf eine wesentliche Veränderung der Zellendimension beziehen dürfte.

Unter den vielen angestellten Versuchen wurden einige bei 20° und 40° auch derart ausgeführt, daß sie einer fraktionierten Kristallisation des Al-Hydroxyds aus den sehr instabilen Lösungen entsprechen sollten. Das Al-Hydroxyd schied sich aus den Lösungen als kleine Körner sehr langsam aus. Nur die erste Fraktion war ziemlich frei von Aluminaten zu erhalten möglich; die späteren Fraktionen enthielten immer bedeutende Mengen des Aluminats. Die Lichtbrechung war etwa 1,52. Dieses Verhalten wurde bei Versuchen bei 20° und bei 40° beobachtet. Die Bodenkörper ließen sich auf der Wasserstrahlpumpe sehr leicht filtrieren und waschen. Die Analysen (vgl. Tabelle 1, Versuch Nr. 15 und 16) zeigen eine 4-hydratische Zusammensetzung des Hydroxyds. Die Pulveraufnahmen unbehandelter Präparate gaben jedoch Filme, die äußerst schwache Linien enthalten; die Messung der deutlichen Reflexe gab dieselben Werte und denselben relativen Schwärzungsgrad, wie bei allen anderen Präparaten. Die Aufnahmen der zweiten Hydroxydfraktion gaben auch äußerst schwache Linien; die mit Säuren nicht behandelten Proben gaben fast ausschließlich die Reflexe des Dialuminats.

Das bei 40 — 50° durch fraktionierte Kristallisation erhaltene, nadelförmige Al-Hydroxyd weist durchgehend andere Reflexe auf als das obengenannte Hydroxyd. Das nadelförmige Hydroxyd muß deshalb eine andere Struktur besitzen (vgl. Tabelle 2, Präparat Nr. IV und Fig. 2). Auch findet man keine Übereinstimmung mit den Reflexen des Bayerits [nach den Angaben von FRICKE¹⁾ berechnet].

¹⁾ R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **173** (1929), 290.

Die Eigenschaften des aus Ca-Aluminatlösungen kristallisierenden Hydroxyds können folgenderweise zusammengefaßt werden.

Aus den Lösungen bildet sich das Hydroxyd mit einem Wassergehalt von zwischen 3 und 4 Molekülen H_2O ; die größeren Wassergehalte gehören vorzugsweise mit niedrigerer Temperatur oder mit späteren Kristallisationsstufen zusammen.

Die Lichtbrechung des Hydroxyds folgt der Zusammensetzung derart, daß der größere Wassergehalt einer schwächeren Lichtbrechung entspricht. Nur bei sehr speziellen Bedingungen bildet sich ein nadelförmiges, sehr schwach doppelbrechendes Hydroxyd.

Die Pulveraufnahmen zeigen, daß sämtliche Glanzwinkel der Präparate fast dieselben Werte besitzen. Die Präparate, die reichlich nadelförmiges Hydroxyd enthalten, geben jedoch andere Reflexe.

Für die Annahme, daß eine bestimmte chemische Verbindung mit größerem Wassergehalt als $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vorliegen dürfte, spricht folgendes. Die Hydroxydpartikeln zeigen ein Größerwerden der Lichtbrechung beim Kleinerwerden des Wassergehalts. Die Partikeln sind gewöhnlich so groß, daß ein kapillares Festhalten nicht als Erklärung des überschüssigen Wassers gelten kann. Die Partikeln haben einen Durchmesser von etwa 0,05 mm oder mehr; sie sind auch innerhalb ihrer selbst optisch homogen. Auch ist daran zu erinnern, daß die als Schuppen kristallisierenden mit Säure behandelten Al-Hydroxydpräparate gar kein kapillares Dampfdruckwasser enthalten sollen; sie zeigen jedoch einen Wassergehalt, der zwischen 3,5 und 4 Molekülen H_2O liegt, wenn die Bildungstemperatur niedriger als etwa 40° ist. Wenn die Zusammensetzung der Al-Hydroxydschuppen, die nicht mit Lösungsmitteln der Aluminate behandelt worden sind, berechnet wird, liegt der Wassergehalt dieses Hydroxyds zwischen 3,5 und 4 Molekülen H_2O .

Das allmählich kristallisierende Hydroxyd weist eine Reihe habituell und optisch verschiedener Formen auf. Oben wurde beschrieben, wie das Hydroxyd in den späteren Kristallisationsstufen bei 40° als dünne, sehr schwach doppelbrechende Nadeln kristallisiert. Einige Proben, die neben Aluminaten und isotropen Hydroxydschuppen größtenteils aus nadelförmigem Al-Hydroxyd bestanden, wurden durch Auslösen mit verdünnter Salzsäure von den Aluminaten befreit; die Zusammensetzung dieser Produkte zeigt, daß ein Al-Hydroxyd vorliegt (Versuch Nr. 17, Tabelle 1). Es mag auch hervorgehoben werden, daß diese Hydroxydkristalle andere optische

Eigenschaften als das bei z. B. 90° als stark doppelbrechende Tafeln kristallisierende „künstliche Hydrargillit“ haben. Die optischen Konstanten des letzteren Produktes sind sehr schwer festzustellen; qualitativ wurde nachgewiesen, daß die Doppelbrechung bedeutend größer

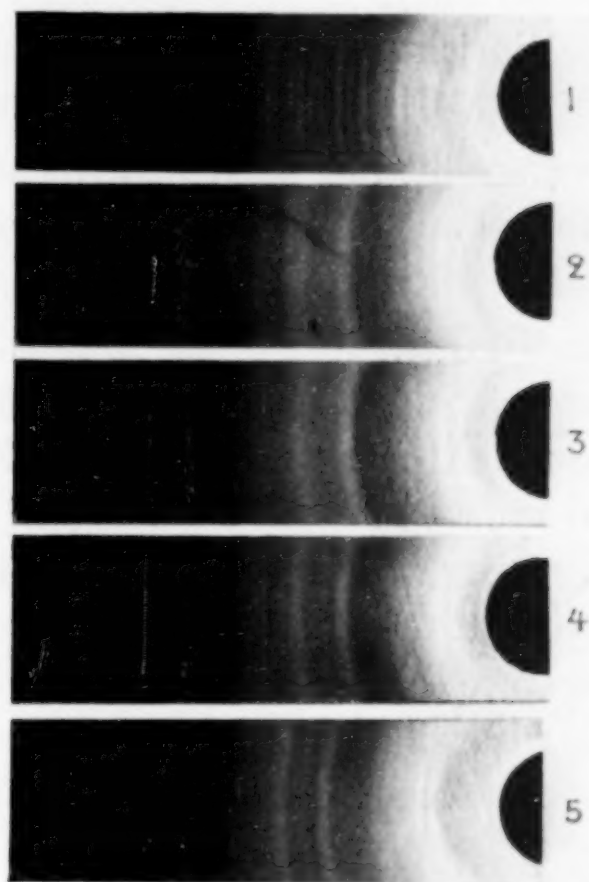


Fig. 1. Die Filme einiger Präparate.

- 1 Monocalciumaluminat; 2 Al-Hydroxyd neben etwas Monoaluminat (20°);
3, 4 und 5 Al-Hydroxyd, bei bzw. 20 , 50 und 90° kristallisiert

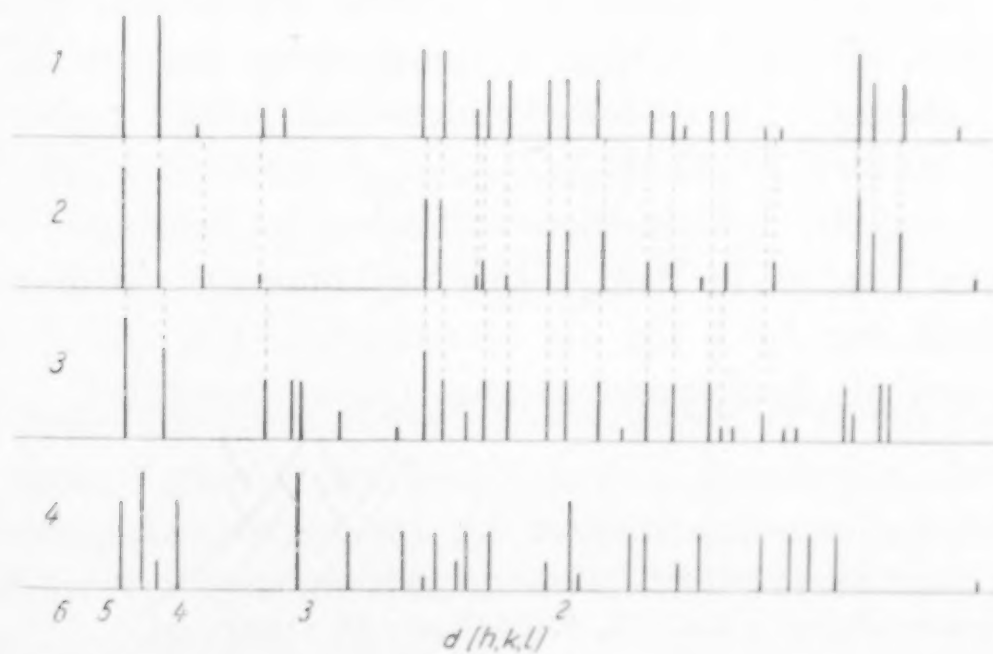


Fig. 2. Die Reflexlinien einiger Präparate.

- 1 und 2 Al-Hydroxyd, bei 90 und 50° kristallisiert; 3 Hydrargillit aus Brevig, Norwegen; 4 nadelförmiges Al-Hydroxyd (vgl. Tabelle 2, Präparat I—IV)

ist als diejenige der obenerwähnten Nadeln [das Mineral Hydrargillit¹⁾ hat $\alpha = \beta = 1,567$, $\gamma = 1,59$].

Die Pulveraufnahmen zeigen, daß die Strukturen der Kristallite sämtlicher Präparate mit Ausnahme von dem nadelförmigen Hydroxyd beinahe dieselben sind. Dies sollte dafür sprechen, daß in kristallographischer Hinsicht zwischen dem Hydroxyd mit etwa $4\text{H}_2\text{O}$ und dem mit etwa $3\text{H}_2\text{O}$ kein Unterschied vorhanden wäre.

Das Mineral Hydrargillit hat nach den Angaben vieler Forscher dieselbe Struktur wie das aus alkalischen Lösungen langsam kristallisierende Al-Hydroxyd.

In der umfassenden Literatur²⁾ der Aluminiumhydroxyde sind mehrere Formen beschrieben worden. Die Entstehungsbedingungen der oben beschriebenen Al-Hydroxyde entsprechen denjenigen des sogenannten γ -Hydroxyds — des „künstlichen Hydrargillits“ — das bezüglich der Reflexe der Pulveraufnahmen mit dem natürlichen Hydroxyd übereinstimmt. In Tabelle 2 sind die Messungsreihen einiger meiner Präparate angeführt. Als Vergleich ist auch die Messungsreihe an Hydrargillit aus Brevig, Norwegen, angegeben, die nach den Angaben von MEGAW³⁾ indiziert worden ist (vgl. Tabelle 2).

Nach der Strukturbestimmung des Hydrargillits von MEGAW ist dieses Mineral monoklin, aber pseudohexagonal, hat Schichtenstruktur und enthält 8 Moleküle $\text{Al}(\text{OH})_3$ in der Elementarzelle. Die O-Ione sind auf vier, die Al-Ione auf zwei Schichten in der Zelle verteilt. Die zwei O-Ionschichten, welche die Al-Ione umschließen, liegen $2,12 \text{ \AA}$, die zwei anderen O-Ionschichten dagegen $2,71 \text{ \AA}$ voneinander entfernt. Die O-Ionschichten sind jedoch nicht dicht gepackt; die größten Abstände unter den O-Ionen sind $3,20 \text{ \AA}$. Wenn man sich vorstellt, daß ein viertes O-Atom in geeigneten Lagen, wo die größten Lücken in dem Gitter vorkommen, einzulagern wäre, so ist jedoch nur $1,8 \text{ \AA}$ für die betreffenden $(1/2, 1/2 \text{ O})$ oder $(1/2, 1/2, 1/4)$ und die korrespondierenden Lagen disponibel.

¹⁾ E. LARSEN, U. S. Geol. Survey, Bull. **679** (1921), 78 gibt an: $\beta = 1,565$, $1,572$, $1,567$, $1,566$; $\gamma = 1,58$, $1,589$, $1,585$. Die von MEGAW angegebenen Werte sind nach BRÖGGER angeführt. BRÖGGER gibt jedoch für $\gamma = 1,605$ an (die mittlere Lichtbrechung $1,558$); Z. Kristallogr. **16** (1890), 44.

²⁾ Vgl. R. FRICKE, Koll.-Ztschr. **49** (1929), 229; **69** (1934), 312; H. WEISER u. W. MILLIGAN, J. of physical Chem. **36** (1932), 3010 u. a., und dort angeführte Literatur.

³⁾ H. MEGAW, Z. Kristallogr. **87** (1934), 185.

Tabelle 2

Die Reflexe der Al-Hydroxyde; Cu-K α -Strahlung

- I. Al-Hydroxyd, 90°, Al₂O₃:H₂O = 1:3,32 (Präp. Nr. 14, Tabelle 1)
- II. Al-Hydroxyd, 50°, Al₂O₃:H₂O = 1:3,72 (Präp. Nr. 10, Tabelle 1)
- III. Hydrargillit, aus Brevig, Norwegen
- IV. Al-Hydroxyd, nadelförmiges, 40°

I		II		III		IV	
Rel. In- tensität	sin ² ϑ	Rel. In- tensität	sin ² ϑ	Rel. In- tensität	sin ² ϑ	Indizes	Rel. In- tensität sin ² ϑ
sst	0,026	sst	0,025	sst	0,026	002	st 0,026
sst	0,032	sst	0,032	st	0,033	200, 110	sst 0,029
ss	0,039	ss	0,041	m	0,054	202, 210, 112	s 0,032
s	0,053	ss	0,052	m	0,061	202, 211, 112	st 0,046
s	0,058	st	0,098	s	0,063	211, 103	sst 0,068
st	0,098	st	0,103	s	0,075	301, 212	m 0,082
st	0,104	ss	0,115	ss	0,091	020, 113	m 0,093
s	0,115	s	0,118	st	0,100	021, 311, 004, 120	ss 0,099
m	0,119	ss	0,126	m	0,105	311, 213, 121	m 0,104
m	0,126	m	0,141	s	0,115	312	s 0,110
m	0,141	m	0,148	m	0,120	303, 213	m 0,114
m	0,148	m	0,161	m	0,128	400, 114, 221, 122, 312	m 0,121
m	0,160	s	0,181	m	0,144	402, 204, 313, 222	s 0,144
s	0,181	s	0,191	m	0,151	023, 410, 411	st 0,153
s	0,191	ss	0,204	m	0,164	402, 320, 313, 411, 214	ss 0,157
ss	0,198	s	0,216	ss	0,175	321, 115, 223	m 0,179
s	0,208	s	0,239	m	0,185	322, 412	m 0,184
s	0,215	st	0,285	m	0,197	322, 115, 124	s 0,199
ss	0,234	m	0,292	m	0,212	501, 404, 323	m 0,209
ss	0,243	m	0,304	ss	0,216	130	m 0,239
st	0,285	ss	0,338	ss	0,224	510, 131, 511, 421	m 0,252
m	0,292	s	0,378	ss	0,238	422, 512, 132	m 0,264
m	0,306	s	0,404	ss	0,238	503, 230	m 0,281
ss	0,326			ss	0,250	016, 025, 232, 231	
s	0,338			ss	0,257	422	
s	0,403			m	0,283	330, 331	
				s	0,290	520, 331, 223, 600	
				m	0,301	602	
				m	0,306	522, 521	
				s	0,325	602, 333, 611	
				ss	0,338	430	

Das Einsetzen eines vierten Wassermoleküls in das Gitter wäre deshalb ohne Veränderung der Abstände der Atome des Hydrargillits unter sich nicht möglich. Dasselbe gilt auch, wenn Wasser, wie es z. B. bei Graphitsäure¹⁾ beobachtet worden ist, unter die Schichten eingeschoben wird.

¹⁾ U. HOFMANN u. Mitarbeiter, Koll.-Ztschr. 69 (1934), 351; 58 (1932), 8; 68 (1934), 149 u. a.

Der Möglichkeit, daß das Hydroxyd mit großem Wassergehalt schlecht reflektieren sollte, so daß es als röntgenographisch amorph anzusehen sei, wird jedoch von dem Ergebnis nicht widersprochen, daß auch einige Hydroxydpräparate mit verhältnismäßig großem Wassergehalt ($3,7 \text{ H}_2\text{O}$, Präparat Nr. 10) recht gut reflektieren. Die Schwierigkeit, gute Photogramme einer derartigen Substanz zu erhalten, beruht am wahrscheinlichsten auf dem Dispersitätsgrad.

Neben der eventuellen Annahme, daß dieselbe Struktur für sämtliche Hydroxyde mit 3—4 Mol Wasser vorliegen kann, steht die Möglichkeit, die Erklärung in einem Wegfallen einer gewissen Anzahl Al-Atome bei der Kristallisation des Hydroxyds zu suchen.

Wenn Al_2O_3 -Radikale in dem Hydroxydgitter fehlen, dürfte das entstehende Produkt schwächer lichtbrechend sein, als wenn die Ione sich auf ihrem Platz befinden. Ein Mangel an Al_2O_3 -Radikalen könnte bis zu einem gewissen Grade möglich sein; analytisch wurde der größte Wassergehalt als etwa $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ gefunden. Wenn die acht Hydrargillitmoleküle in der Elementarzelle ein Al_2O_3 -Radikal verlieren, so entsteht ein Tetrahydrat, d. h. zwei Plätze der Al-Ionen und drei der O-Ionen werden demgemäß unbesetzt.

Die oben angeführten Überlegungen betreffs eines vierten Moleküls Wasser in dem Hydrargillitgitter können auf die Struktur des nadelförmigen Hydroxyds nicht angewendet werden, da die Lage der Ionen in dieser Hydroxydform nicht bekannt ist. Daß Kristallteile von Hydrargillitstruktur in fast allen Produkten vorkommen, wird dadurch verständlich, daß bei der Kristallisation dieser stark übersättigten Lösungen fast immer Mischungen mehrerer Produkte entstehen; diese Produkte sind oft gegen die Mutterlaugen nicht stabil, sondern bilden sich durch Ionenreaktionen; man vergleiche die Bildung der hydratischen Calciumaluminate aus diesen Lösungen.

Da der große Wassergehalt kaum in gutem Einklang mit der Hydrargillitstruktur stehen dürfte, könnte die Erklärung darin gesucht werden, daß das Tetrahydrat sich bei Bedingungen bildet, die für die Entstehung gut reflektierender Kristallelemente ungünstig sind. Wenn auch das vierte Wassermolekül in ein lockeres Gitter des nadelförmigen Hydroxyds eingesetzt ist, ist jedoch das bei den oben erwähnten Bedingungen entstehende Produkt als röntgenographisch amorph aufzufassen.

Die Aufnahmen der Röntgenfilme habe ich in der Mineralogischen Abteilung des Reichsmuseums zu Stockholm vorgenommen; dem Direktor dieses Instituts, Herrn Prof. Dr. GR. AMINOFF, möchte ich meinen besten Dank für die Unterstützung meiner Arbeit und für wertvolle Ratschläge aussprechen.

Zusammenfassung

Das Aluminiumhydroxyd, das sich aus Calciumaluminatlösungen bei verschiedenen Temperaturen (5—90°) und aus Lösungen verschiedener Eigenschaften bildet, wurde mikroskopisch, röntgenographisch und analytisch untersucht.

Das Al-Hydroxyd scheidet sich aus den Lösungen als Körner, Schuppen und Sphärolithen ab. Die Körner und die Schuppen sind optisch isotrop, die Sphärolithen, die sich zwischen 40 und 90° bilden, sind aus optisch beobachtbaren Nadeln oder Tafeln zusammengesetzt. Die Lichtbrechung der Körner schwankt zwischen 1,52 und 1,58, je nachdem sie sich aus den Lösungen bei niedriger (+ 5°) oder höherer (90°) Temperatur bilden; im selben Maße nimmt der Wassergehalt von $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bis etwa $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ab. Die Zusammensetzung der Sphärolithen zeigt dasselbe Verhältnis. Die Lichtbrechung des nadelförmigen Hydroxyds beträgt 1,585; die Doppelbrechung ist 0,003, die Kristalle sind optisch positiv in der Längsrichtung; es bildet sich nur bei niedriger (etwa 40—50°) Temperatur. Die Zusammensetzung des nadelförmigen Hydroxyds war nicht möglich festzustellen auf Grund der sehr großen Schwierigkeiten, reines Material zu erhalten. Das tafelförmige Hydroxyd hat eine mittlere Lichtbrechung 1,58 und zeigt eine starke Doppelbrechung; es bildet sich bei höherer Temperatur (90°), und ist ein Dreihydrat.

Die Röntgenaufnahmen zeigen, daß fast sämtliche Präparate beinahe übereinstimmende Reflexe aufweisen, und daß sie die des Hydrargillits sind. Die stark doppelbrechenden Sphärolithe, die sich bei 90° bilden, weisen die besten Photogramme auf, und ihre Struktur dürfte deshalb mit der des Hydrargillits identisch sein. Das nadelförmige Hydroxyd zeigt ein anderes Photogramm.

Auf Grund der optischen Eigenschaften und der Entstehungsbedingungen dürfte die Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kaum in Abrede gestellt werden können. Die Erklärung der übereinstimmenden Pulverröntgenogramme mag darin gesucht werden, daß die Ent-

stehungsbedingungen des Tetrahydrats für die Bildung gut reflektierender Kristallelemente ungünstig sind; das Tetrahydrat ist demgemäß amorph. Daß jedoch eine Hydrargillitstruktur in den meisten Photogrammen hervortritt, dürfte auf eine Beimischung von Kristallteilen dieser Art geschoben werden, weil die Hydrargillitstruktur das Einsetzen eines vierten Wassermoleküls in das Gitter ohne Veränderung der Zelldimension nicht gestattet. Es besteht auch die Möglichkeit, daß das nadelförmige Al-Hydroxyd, welches eine andere Struktur besitzt, das vierte Wassermolekül in seinem Gitter enthalten oder aufnehmen kann.

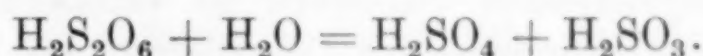
Stockholm, *Geologische Landesanstalt*.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. März 1935.

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Dithionsäure

Von JULIUS MEYER

Bekanntlich läßt sich die Dithionsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ nur in verdünnter Lösung darstellen und zerfällt beim Konzentrieren auch in der Kälte rasch und vollständig in Schwefelsäure und schweflige Säure nach der Gleichung:



Aus den Untersuchungen von MULLER¹⁾ und F. ISHIKAWA und H. HAGISAWA²⁾ geht hervor, daß diese Zersetzung durch die Anwesenheit von Säuren beschleunigt wird. MULLER nimmt dabei an, daß diese Hydrolyse durch die undissoziierten HCl-Moleküle beschleunigt wird, während ISHIKAWA und HAGISAWA die Frage des katalysierenden Stoffes unentschieden lassen. Indessen ist die Annahme, daß der Zerfall der Dithionsäure durch die undissoziierten Chlorwasserstoffmoleküle bewirkt wird, sehr unwahrscheinlich, wie aus den Versuchen von ISHIKAWA und HAGISAWA deutlich hervorgeht. Diese beiden Forscher hatten Salzsäure in verschiedenen Konzentrationen auf die Dithionsäure einwirken lassen und festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Zersetzung bei konstanter Temperatur nicht proportional der Chlorwasserstoffkonzentration ist, sondern daß deren Wirkung mit steigender Konzentration abnimmt, obwohl damit die Konzentration der undissoziierten HCl-Moleküle wächst. Aus ihren Versuchen ergibt sich, daß das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten zur HCl-Konzentration bei 80° von 0,00620 bei $c = 0,2$ n-HCl herabsinkt auf 0,00374 bei $c = 1,0$ n-HCl. Bei noch höheren Konzentrationen tritt dann allerdings wiederum ein gleiches Ansteigen der Geschwindigkeitskonstanten ein. Immerhin dürfte aus dieser Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Salz-

¹⁾ J. A. MULLER, Bull. Soc. chim. [4] 9 (1911), 183.

²⁾ F. ISHIKAWA u. H. HAGISAWA, Science Reports Tohoku Imp. Univ. 21 (1932), 484.

säurekonzentration hervorgehen, daß es nicht die HCl-Moleküle, sondern die H-Ionen sind, die den katalytischen Zerfall der Dithionsäure bewirken.

Auch die Frage, ob die undissoziierten Dithionsäuremoleküle oder die Dithionatanionen hydrolysiert werden, ist bisher noch nicht entschieden. Indessen spricht alles für den Zerfall der intakten Moleküle $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$. Wie CORNAY und HENDERSON¹⁾ festgestellt haben, spalten die neutralen Lösungen der Alkali- und Erdalkalidithionate selbst nach tagelangem Kochen am Rückflußkühler keine Schwefelsäure ab. Demnach sind sowohl die undissoziierten Dithionatmoleküle als auch die Dithionatanionen gegen Wasser selbst bei dessen Siedetemperatur beständig, und es ergibt sich, daß nur die undissoziierten Dithionsäuremoleküle hydrolysiert werden. Der Einfluß der zugesetzten katalysierenden Salzsäure ist demnach ein doppelter, indem durch Zurückdrängung der Dissoziation der Dithionsäure infolge der Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration die Konzentration der undissoziierten, hydrolysierbaren Dithionsäuremoleküle erhöht wird und daneben noch der katalytische Einfluß der H-Ionen der Salzsäure zur Wirkung kommt.

Schreibt man aber den H-Ionen eine katalytische Wirkung bei der Hydrolyse der Dithionsäure zu, dann ist es auch verständlich, warum diese Säure in konzentrierteren Lösungen freiwillig zerfällt. Hier sind eben genügend undissoziierte Dithionsäuremoleküle vorhanden, die allein der Hydrolyse unterliegen, und außerdem sind auch aus dieser Säure selbst genügend H-Ionen entstanden, um die Hydrolyse der nicht zerfallenen Säuremoleküle zu beschleunigen. So ist es zu verstehen, daß nur konzentriertere Dithionsäurelösungen unbeständig sind, während ihre verdünnten Lösungen und vor allem die Lösungen ihrer Salze lange Zeit unverändert aufbewahrt werden können.

Da die Hydrolyse der Dithionsäure in Gegenwart von sehr viel überschüssigem Wasser verläuft, dessen Konzentration während der Umsetzung als konstant betrachtet werden kann, so muß ihre Zersetzung der kinetischen Gleichung einer monomolekularen Reaktion gehorchen, was nach den Untersuchungen von MULLER und von ISHIKAWA und HAGISAWA auch mit genügender Genauigkeit zutrifft.

¹⁾ J. CORNAY u. W. HENDERSON, Journ. Am. chem. Soc. 46 (1924), 1978.

Eine vollständige Konstanz der monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten kann indessen nur dann erwartet werden, wenn sich die Konzentration der katalysierenden H-Ionen und damit der vorhandenen Säuren während der Hydrolyse nicht ändert. Das scheint nun allerdings nicht der Fall zu sein. Denn nach der Hydrolysegleichung tritt für ein verschwindendes Dithionsäuremolekül ein Molekül Schwefelsäure und ein Molekül schweflige Säure auf; es findet also eine Vermehrung der Säuremoleküle statt. Indessen dürfte sich die H-Ionenkonzentration der Lösungen trotz dieser Änderung der Säurekonzentration kaum oder gar nicht ändern; denn nach HERTLEIN¹⁾ ist der Dissoziationsgrad der Dithionsäure bei 25° stärker als der gleich konzentrierter Schwefelsäurelösungen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, in der zum Vergleich auch die entsprechenden Werte der Schwefelsäure bei 18° nach KOHLRAUSCH²⁾ angegeben sind. Es bedeutet η die Anzahl der Grammäquivalente der Säuren im Liter Lösung und α den Dissoziationsgrad derselben, der mittels Leitfähigkeitsmessung bestimmt worden ist.

Tabelle 1

Dithionsäure		Schwefelsäure	
η	α	η	α
0,023	0,90	0,02	0,78
0,0115	0,92	0,01	0,83
0,0058	0,94	0,005	0,89
0,0029	0,95	0,002	0,95
0,00145	0,96	0,001	0,98
0,00072	0,97	—	—

Bei der Hydrolyse der Dithionsäure tritt nun für je ein verschwindendes Molekül der starken Dithionsäure ein Molekül der etwas schwächeren Schwefelsäure auf, wodurch die H-Ionenkonzentration etwas sinken muß. Durch das gleichzeitige Auftreten eines Moleküls der schwachen schwefligen Säure wird jedoch die H-Ionenkonzentration wieder etwas erhöht, obwohl die schweflige Säure in ihrer Dissoziation durch die anderen stärkeren Säuren etwas zurückgedrängt wird. Eine Änderung der H-Ionenkonzentration ist demnach nicht oder nur in sehr geringem Maße zu erwarten. Tatsächlich geht aus der Konstanz der Hydrolysenkonstante der Untersuchungen von MULLER und vor allem von ISHIKAWA und HAGISAWA deutlich

¹⁾ H. HERTLEIN, Z. phys. Chem. 19 (1896), 287.

²⁾ F. KOHLRAUSCH, Wiedemanns Annalen 26 (1885), 204.

hervor, daß sich die Konzentration der H-Ionen in der Dithionsäurelösung während der Hydrolyse praktisch nicht verändert.

Wir haben nun, um die Konzentration der katalysierenden H-Ionen während des Verlaufes der Reaktion möglichst konstant zu halten, versucht, die bei der Hydrolyse entstehende Schwefelsäure sofort durch die etwas stärkere Salzsäure zu ersetzen. In einfacher Weise wurde dies dadurch erreicht, daß die Hydrolyse der Dithionsäure in Gegenwart von Salzsäure und von Bariumchlorid durchgeführt wurde. Dann scheidet sich die freiwerdende Schwefelsäure sofort als Bariumsulfat aus, das abfiltriert und zur Wägung gebracht werden kann, während dafür eine äquivalente Menge Chlorwasserstoff eintritt.

Das ganze Verfahren ist experimentell so einfach und bequem, daß es als Übung im Praktikum durchgeführt werden kann.

Es wird eine bestimmte Menge des leicht löslichen und leicht zu reinigenden Bariumdithionats $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Wasser aufgelöst und mit der erforderlichen Menge Salzsäure versetzt. Dann werden mehrere Bechergläschen oder verschließbare Erlenmeyerkölbchen mit bestimmten Mengen dieser Lösung beschickt und in einem Wasserbade auf bestimmte Temperaturen erhitzt. Nach einigen Minuten beginnt infolge der Hydrolyse der Dithionsäure sich Bariumsulfat abzuscheiden. Nach bestimmten Zeiten wird dann ein Bechergläschen herausgenommen und durch Einstellen in Eiswasser abgeschreckt, wodurch die Hydrolyse zum Stillstand kommt. Nun wird das Bariumsulfat in einen Glasfrittentiegel abgesaugt, ausgewaschen, in einen etwas größeren Porzellantiegel gestellt und 15 Minuten schwach geglüht. Ist etwas Bariumsulfat an den Wänden des Bechergläschens haften geblieben, so wird es mit einem Stückchen quantitativen Filterpapiers herausgewischt, in den Tiegel zu dem übrigen Bariumsulfat gegeben und verascht. Nach dem Wägen des Tiegels wird dieser noch einmal zur Kontrolle der Konstanz des Gewichtes in gleicher Weise geglüht und gewogen. Dann werden nach bestimmten Zeiten auch die anderen Bechergläschen abfiltriert und die ausgefallenen Bariumsulfatmengen in gleicher Weise bestimmt und ausgewogen. Bei Temperaturen von 80° und höher ist es erforderlich, daß die Hydrolyse in weithalsigen Pulverfläschchen mit Glasstöpseln vorgenommen wird, um ein Verdampfen des Wassers zu verhindern, wodurch sonst eine allmähliche Erhöhung der Konzentration der Lösungen herbeigeführt wird.

Die Anfangskonzentration an Bariumdithionat wird am einfachsten durch Abwägen der Substanz bestimmt. Eine sehr bequeme Kontrolle dieser Anfangskonzentration ergibt sich, wenn eine bestimmte Menge dieser Bariumdithionatlösung einige Minuten mit etwa konzentrierter Salzsäure gekocht wird, wodurch sich das gesamte Barium als Sulfat ausscheidet, durch dessen Wägung sich dann leicht die Anfangskonzentration an Bariumdithionat nochmals ergibt.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen enthalten, wo A die Anfangskonzentration an Bariumdithionat, $A - x$ die Dithionatkonzentration zur Zeit t und

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A - x} = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{0,4343} \cdot \lg \frac{A}{A - x} \text{ bedeutet.}$$

Der bequemeren Vergleichbarkeit und der rechnerischen Vereinfachung wegen ist die Bariumdithionatkonzentration stets auf Bariumsulfat umgerechnet worden.

Als Ausgangssubstanz dient reines, mehrfach umkristallisiertes $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das sich in Wasser völlig klar löste und auch bei mehrmonatigem Stehen keine Trübung von Bariumsulfat zeigte. 20 cm³ dieser Bariumdithionatlösung enthielten 0,5046 g $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0,3531$ g BaSO_4 . Durch Aufkochen von 20 cm³ dieser Lösung mit konzentrierter Salzsäure wurden in guter Übereinstimmung mit diesem Werte 0,3525 g BaSO_4 erhalten, so daß als Mittelwert die Ausgangskonzentration $A = 0,3528$ genommen wurde.

Es wurden nun je 20 cm³ dieser Bariumdithionatlösung mit 10 cm³ Wasser und 10 cm³ 2 n-Salzsäure zusammengegeben, so daß die Lösung 0,5 n. an HCl war. Es wurden 7 Proben dieser Lösung in geschlossenen Erlenmeyerkölbchen im Thermostaten auf 60° erwärmt. Nach bestimmten Zeiten wurde dann die ausgeschiedene Bariumsulfatmenge bestimmt.

Tabelle 1

60°			
t (Min.)	x	$A - x$	k
0	0,0000	0,3528	—
60	0,0033	0,3495	0,000160
120	0,0068	0,3460	0,000166
180	0,0098	0,3430	0,000157
240	0,0137	0,3391	0,000165
360	0,0207	0,3321	0,000168
420	0,0235	0,3293	0,000164
600	0,0336	0,3192	0,000167
∞	0,3528	0,0000	—

Mittel: 0,000164

Tabelle 2

70°			
<i>t</i> (Min.)	<i>x</i>	<i>A - x</i>	<i>k</i>
0	0	0,3528	—
45	0,0096	0,3432	0,000613
90	0,0181	0,3347	0,000585
150	0,0301	0,3227	0,000596
210	0,0410	0,3118	0,000588
270	0,0525	0,3003	0,000597
360	0,0671	0,2857	0,000586
450	0,0824	0,2704	0,000591
∞	0,3528	0,0000	—

Mittel: 0,000594

Ein Gang der Konstanten *k* ist nicht vorhanden; demnach verläuft die Hydrolyse der Dithionsäure in verdünnter wäßriger Lösung wie eine monomolekulare Reaktion. Außerdem geht aus der guten Konstanz von *k* hervor, daß die Konzentration der hydrolysierenden Wasserstoffionen sich während der Umsetzung nicht oder nur unmerklich ändert.

Da der Verlauf der Hydrolyse bei anderen Temperaturen und anderen Säurekonzentrationen in gleicher Weise verläuft, so sind in den folgenden Tabellen nur noch die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten angegeben.

Tabelle 3

Konzentration der Salzsäure 0,5 n.

Temperatur in ° C	<i>k</i>	Temperatur in ° C	<i>k</i>
60	0,000164	90	0,00548
70	0,000594	100	0,0143
80	0,00196		

Tabelle 4

Konzentration der Salzsäure 1,0 n.

Temperatur in ° C	<i>k</i>	Temperatur in ° C	<i>k</i>
60	0,000334	90	0,0116
70	0,00124	100	0,0306
80	0,00412		

Tabelle 5
Konzentration der Salzsäure 2,0 n.

Temperatur in ° C	<i>k</i>	Temperatur in ° C	<i>k</i>
60	0,000690	90	0,0235
70	0,00252	100	0,0626
80	0,00832		

Aus diesen Geschwindigkeitskonstanten läßt sich der Einfluß der Konzentration der hydrolysierenden Säure und der Temperatur ersehen. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Säurekonzentration ergibt sich aus folgender Tabelle 6.

Tabelle 6

Temperatur in °C	0,5 n.	1 n.	2 n.
60	1	2,10	4,20
70	1	2,09	4,24
80	1	2,10	4,25
90	1	2,12	4,24
100	1	2,14	4,30

Die hydrolysierende Wirkung der Salzsäure wächst also etwas stärker als ihre Konzentration. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß beim Versetzen der Bariumdithionatlösung ein Teil der zugesetzten Salzsäure in Bariumchlorid übergeht und dafür die weniger dissoziierte Schwefelsäure entsteht, und daß dieser Anteil bei wachsender Salzsäurekonzentration geringer wird, so daß die hydrolysierende Salzsäurekonzentration bei höheren Konzentrationen scheinbar größer geworden ist.

Aus Tabelle 7 geht der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse hervor.

Tabelle 7
 $k_t + 10:k_t$

Temperatur in °C	0,5 n.	1 n.	2 n.
60			
70	3,64	3,72	3,68
80	3,30	3,31	3,30
90	2,80	2,82	2,80
100	2,62	2,73	2,68

Der Temperaturkoeffizient der Hydrolyse ist also, wie bereits ISHIKAWA und HAGISAWA gefunden haben, bei niedrigen Temperaturen merklich größer als bei höheren und er nähert sich bei

unserer Versuchsanordnung erst bei über 100° dem üblichen Werte der Reaktionsgeschwindigkeits-Temperaturregel von 2,5.

Zusammenfassung

1. Die Hydrolyse der Dithionsäure in wäßriger Lösung verläuft monomolekular.

2. Nur die undissoziierten Dithionsäuremoleküle zerfallen, während die Dithionationen beständig sind.

3. Die Hydrolyse wird durch die H-Ionen katalysiert, nicht aber durch die undissoziierten Säuremoleküle.

4. Die Hydrolysegeschwindigkeit ist proportional der Konzentration der H-Ionen.

5. Die Hydrolysegeschwindigkeit hängt bei Zimmertemperatur stärker von der Temperatur ab als gewöhnlich, nähert sich aber mit steigender Temperatur dem normalen Werte der RGT-Regel.

Breslau, Allgemeines Chemisches Institut der Universität und der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1935.

Beiträge zur Chemie der „Perverbindungen“. III. ¹⁾**Neue Untersuchungen über „Persilikate“**

Von F. KRAUSS und C. OETTNER

Mit 3 Figuren im Text

Vor einigen Jahren hat F. KRAUSS²⁾ kurz mitgeteilt, daß es, entgegen der Ansicht von E. JORDIS³⁾ und A. H. ERDENBRECHER⁴⁾ wohl möglich ist, definierte „Persilikate“ zu gewinnen, und zwar durch Anlagerung von Wasserstoffperoxyd an Natriummetasilikat. Das erhaltene Produkt hatte die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Wir haben nun in der Folgezeit das Gebiet der Persilikate weiter bearbeitet⁵⁾ und möchten heute kurz über die Ergebnisse unserer Untersuchungen berichten.

Zunächst sei auf einige Literaturstellen hingewiesen, die infolge der Erweiterung des Rahmens der Arbeit noch herangezogen werden müssen.

A. H. ERDENBRECHER⁶⁾ hat die bereits erwähnten Untersuchungen fortgesetzt und hierbei versucht, „Zinkpersilikat“ herzustellen, jedoch vergeblich.

Mit der elektrolytischen Darstellung von Perkieselsäure haben sich J. F. SPENCER und K. PROUD⁷⁾ beschäftigt, doch gelang es ihnen nicht, ein Präparat mit aktivem Sauerstoff zu erhalten.

Beim Eindampfen von Kieselsäuregel mit H_2O_2 auf dem Wasserbade erhielt A. KOMAROWSKI⁸⁾ eine glasartige, amorphe Masse, der

¹⁾ Beitrag I: Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 318; Beitrag II: Z. anorg. u. allg. Chem. **218** (1934), 21.

²⁾ F. KRAUSS, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 318.

³⁾ E. JORDIS, Chem.-Ztg. **38** (1914), 221.

⁴⁾ A. H. ERDENBRECHER, Chem.-Ztg. **48** (1924), 210.

⁵⁾ Aus der Dissertation von Dipl.-Ing. C. OETTNER: Über Herstellung und Eigenschaften der „Persilikate“. Braunschweig 1933. Die Veröffentlichung wurde bisher aus patentrechtlichen Gründen zurückgehalten.

⁶⁾ A. H. ERDENBRECHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **131** (1921), 119.

⁷⁾ J. F. SPENCER u. K. PROUD, Koll.-Ztschr. **31** (1922), 36.

⁸⁾ A. KOMAROWSKI, Chem.-Ztg. **38** (1914), 121.

er die Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ gab, ohne sie jedoch weiter zu untersuchen.

Wir haben nun „Persilikate“, „Perdisilikate“ und Anlagerungsprodukte von Wasserstoffperoxyd an „Kieselsäure“, also die „Perkieselsäuren“ dargestellt und untersucht.

A. Darstellung der „Perverbindungen“

I. Persilikate

1. Natriumpersilikat

a) $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Als Ausgangsmaterial wählten wir Natriummetasilikat, da dieses gut kristallisiert, mehrere Mole Wasser enthält und in Wasser leicht löslich ist. Zunächst beschäftigten wir uns mit dieser Verbindung.

Von dem Natriummetasilikat sind in der älteren Literatur zahlreiche Hydrate beschrieben, nämlich das 14-, 12-, 10-, 9-, 8-, 7-, 6-, 5-, 4-, 3-, 2,5- und 1-Hydrat¹⁾. Meist wurde jedoch nicht festgestellt, ob definierte Verbindungen vorliegen oder nicht.

Aus der neueren Zeit sei eine Arbeit von C. L. BAKER, H. T. WOODWARD und A. PABST²⁾ erwähnt; die Genannten stellten aus übersättigten Lösungen durch Impfen das 9-, 8-, 6- und 5-Hydrat her und geben von den erhaltenen Produkten einige physikalische Konstanten an.

Wir haben zunächst Versuche angestellt, um uns über den besten Weg zur Herstellung des Metasilikates für unsere Zwecke klar zu werden. Wir beschritten hierbei bekannte Wege³⁾ und lösten entweder Siliciumdioxhydhydrat in Natronlauge oder fügten zu einer Wasserglaslösung Natronlauge hinzu. Es zeigte sich hierbei, daß es günstig ist, wenn mehr Alkali vorhanden ist, als dem Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ entspricht⁴⁾.

Je nach der Konzentration der Natronlauge wurde ein 9- oder ein 6-Hydrat erhalten.

¹⁾ Vgl. GMELIN, Handb. anorg. Chemie. 8. Aufl. Syst.-Nr. 21, S. 873—876. Auf die umfangreiche, zum Teil widerspruchsvolle Literatur kann hier nicht näher eingegangen werden.

²⁾ C. L. BAKER, H. T. WOODWARD u. A. PABST, Amer. Mineralogist 18 (1933), 32.

³⁾ Vgl. GMELIN, Handb. d. anorg. Chemie. 8. Aufl. System 21.

⁴⁾ Vgl. hierzu G. HÄGG, Z. anorg. u. allg. Chem. 131 (1923), 119.

Um die Frage zu prüfen, welche der in der Literatur angegebenen zwölf Hydrate chemische Individuen sind, wurde sowohl das 9-, als auch das 6-Hydrat im Mikro-Tensieudiometer von F. KRAUSS und W. SCHRIEVER¹⁾ dem Abbau unterworfen. Dieser ergab, daß außer dem 9-, dem 6- und dem 0-Hydrat die Existenz eines 4- und eines 1-Hydrates, das letztere mit geringem Existenzbereiche, angenommen werden muß. Bemerkenswert ist, wie schwer die letzten Reste Wasser abgegeben werden²⁾.

Vergleicht man die Ergebnisse unserer Untersuchung mit denen der älteren Arbeiten, so ergibt sich eine weitgehende Übereinstimmung mit den Angaben von ERDENBRECHER³⁾.

Zur Herstellung des Natriumpersilikates haben wir nun zahlreiche Versuchsreihen ausgeführt und festgestellt, daß die beste Methode⁴⁾, diese Verbindung zu gewinnen, die bereits von F. KRAUSS⁵⁾ angegebene ist, nämlich die Anlagerung von H_2O_2 an Natriummetasilikat. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von Metasilikat in Wasserstoffperoxyd unter vermindertem Druck bis zur vollkommenen Trockene eingeengt. Bei dieser Destillation geht zunächst ausschließlich Wasser über und die Lösung hat bei etwa 13 mm Hg Druck einen konstanten Siedepunkt von 36°C . Das Wasserstoffperoxyd reichert sich an, schließlich scheidet sich beim Eintrocknen an den Wandungen des Destillierkolbens in mikroskopisch kleinen Kristallen ein Salz ab, das beim Vermeiden von Überhitzung und sofortigen Abbrechen der Destillation, nachdem das Salz pulvertrocken ist, der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Es gelang nur dieses Salz zu erhalten, gleichgültig von welchem Hydrat des Metasilikates ausgegangen, oder ob das vollkommen entwässerte Salz in etwa 80%igem Wasserstoffperoxyd gelöst wurde.

b) $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$

Ebenso wie das Metasilikat haben wir auch die Verbindung $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ einem Abbau unterzogen, nachdem es uns nicht gelungen war, beim Erhitzen auf dem Wasserbade bei 50° bei

¹⁾ F. KRAUSS u. W. SCHRIEVER, Z. anorg. u. allg. Chem. 188 (1930), 259.

²⁾ Vgl. hierzu F. KRAUSS, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 38.

³⁾ A. H. ERDENBRECHER, Z. anorg. u. allg. Chem. 124 (1922), 339.

⁴⁾ Wegen der anderen Möglichkeiten vgl. die Dissertation von Dr. C. OETTNER, l. c. und F. KRAUSS, D.R.P. 550117 Kl. 121.

⁵⁾ F. KRAUSS, Z. anorg. u. allg. Chem. 204 (1932), 318.

gleichzeitigem Evakuieren mit der Wasserstrahlluftpumpe ein Präparat zu erhalten, das weniger als 3,15% Wasser enthielt, bei einem H_2O_2 -Gehalt von etwa 35%. Es gelang im Abbauapparat das Wasser vollständig zu entfernen, ohne daß ein Verlust an aktivem Sauerstoff eintrat. Solange Wasser in der Substanz vorhanden war, stellte sich innerhalb weniger Stunden ein bestimmter Druck ein. Nach der Entfernung des Wassers stieg der Druck jedoch stetig, je nach der Temperatur langsamer oder schneller. Es spaltete sich im Gegensatz zu dem Zerfall an der Luft, wo fast nur Sauerstoff abgespalten wurde, Wasser und Sauerstoff im Verhältnis des Wasserstoffperoxydes ab. Dieser Vorgang ist nicht reversibel.

Wurde, nachdem das Wasser entfernt war, ohne Rücksicht auf das Einstellen eines bestimmten Druckes, stets bei der gleichen Temperatur abgesaugt, so zeigte sich, daß zum Erreichen dieses Druckes angenähert immer die gleiche Zeit erforderlich war. Es ist also anzunehmen, daß die beiden H_2O_2 -Moleküle gleichartig gebunden sind und auch gleichmäßig zerfallen.

Bei derartigen Abbauversuchen, bei denen mehrere Komponenten, z. B. H_2O , O_2 und H_2O_2 , abgespalten werden können, wurden grobe Abbauversuche mit größeren Substanzmengen nebenher vorgenommen und die Bodenkörper von Zeit zu Zeit untersucht, um die Richtung des Zerfalles zu verfolgen.

Die Anlagerung von Wasserstoffperoxyd erfolgt nicht so, daß ein oder zwei Moleküle Wasser der Hydrate durch ein Mol H_2O_2 ersetzt werden, denn dann müßte gemäß der Formel $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ein 3- oder 5-Hydrat des Metasilikates existieren, doch wurden diese bei den Abbauversuchen nicht gefunden. Für andere Wasserstoffperoxydadditionsprodukte gilt dasselbe. Es wurde also die Verbindung $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ erhalten.

c) Anlagerung von H_2O_2 an Wasserglas

In diesem Zusammenhange möchten wir Versuche erwähnen, die zum Ziele hatten, Wasserstoffsuperoxyd direkt an käufliches Wasserglas¹⁾ anzulagern, was natürlich eine erhebliche Vereinfachung der Darstellung bedeuten würde.

Wir erhielten bisher ein weißes Pulver mit einem Gehalt an H_2O_2 zwischen 28 und 32% H_2O_2 .

¹⁾ Auch an dieser Stelle möchten wir nicht versäumen, der Firma Henkel & Co., Düsseldorf, für die Überlassung verschiedener Präparate zu danken.

Die Angaben von SPERBER¹⁾, sowie von BREDIG und R. MÜLLER VON BERNECK²⁾, nach denen H_2O_2 durch Wasserglas zersetzt wird, müssen dementsprechend eingeschränkt werden. Es sei noch erwähnt, daß es DITZ³⁾ nicht gelungen ist, aus H_2O_2 und Wasserglas ein Persilikat herzustellen.

2. Kaliumpersilikat

Es wurde für die Herstellung des Kaliumpersilikates von Lösungen ausgegangen, die durch Auflösen von Kieselsäureanhydrid in Kalilauge in berechneten Mengen gewonnen wurden und dem Metasilikat $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ entsprachen. Wurde zu diesen Lösungen 30%ige Wasserstoffperoxydlösung hinzugefügt, so trat bei Zimmertemperatur langsam Erwärmung ein, die bald unter starker Wärmeentwicklung zu einer völligen Zersetzung des Wasserstoffperoxydes führte. Ein Anlagerungsprodukt ließ sich daher durch Vakuumdestillation nicht erzielen.

Als wir die gekühlte Lösung des Silikates mit Wasserstoffperoxyd und Alkohol versetzten, schied sich auf dem Boden des Gefäßes eine ölige Schicht ab, die nach einigen Tagen zu einer glasartigen, amorphen Masse erstarrte, die einen erheblichen Überschuß an Kieselsäure enthielt. Die Herstellung eines Wasserstoffperoxyd-Anlagerungsproduktes ist auch auf diesem Wege nicht gelungen.

3. Lithiumpersilikat

a) $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Lithiumpersilikates verwendeten wir das bereits bekannte Lithiummetasilikat. Diese Verbindung läßt sich nach VESTERBERG⁴⁾ durch Auflösung von Kieselsäurehydrat in einem Überschuß von kalter Lithiumhydroxydlösung gewinnen. In heißem Lithiumhydroxyd lösen sich nur geringe Mengen von Kieselsäure. Kalte Lithiumhydroxydlösung vermag dagegen in einigen Tagen so viel Kieselsäureanhydrid zu lösen, daß das Verhältnis $\text{Li}_2\text{O} : \text{SiO}_2 > 1 : 2$ ist. Zur Vermeidung von Hydrolyse des Metasilikates wurden jedoch nur Lösungen angewandt, die einen

¹⁾ SPERBER, Schweiz. Wochenschr. Ch. Pharm. 50 (1912), 741; 51 (1913), 110.

²⁾ BREDIG u. MÜLLER VON BERNECK, Z. phys. Chem. 31 (1899), 342.

³⁾ DITZ, Journ. prakt. Chem. [2] 92 (1915), 412.

⁴⁾ VESTERBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 110 (1920), 48.

Überschuß von Lithiumhydroxyd enthielten. Aus diesen Lösungen fällt beim Erwärmen auf etwa 80°C ein amorpher Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ aus.

Zur Darstellung des „Lithiumpersilikates“ wurde das Lithiummetasilikat-1-Hydrat in 30%igem Wasserstoffperoxyd gelöst. Durch die übliche Vakuumdestillation läßt sich ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gewinnen, das gut haltbar ist.

b) $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

Wird das 2-Hydrat dem Abbau unterworfen, so läßt sich das Wasser entfernen, ohne daß Sauerstoffverlust eintritt. Es entsteht die Verbindung $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

II. Per-disilikate

1. Natriumperdisilikate

Als Ausgangsmaterial wurde eine Natriumsilikatlösung verwendet, in der das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ war¹⁾. Die Lösung wird mit 30%igem Wasserstoffperoxyd, wie beschrieben, im Vakuum zur Trockne eingedampft. Es bildet sich an der Gefäßwandung ein gallertartiger Niederschlag, der sich nur schwer zu einer pulverförmigen Konsistenz eintrocknen läßt. Der Rückstand löst sich vollkommen in Wasser, so daß keine freie Kieselsäure vorhanden ist.

Das Salz enthielt erhebliche Mengen aktiven Sauerstoffes. Die Analyse ergab jedoch, daß keine molaren Mengen von Wasser und Wasserstoffperoxyd gebunden waren. Dies erklärt sich wohl daher, daß bei der schwierigen Trocknung des Salzes eine teilweise Zersetzung eingetreten ist. Die Verbindung ist erheblich weniger beständig als die Perverbindung des Metasilikates.

2. Kaliumperdisilikat

Die für die Herstellungsversuche für Kaliumperdisilikat verwendete Kaliumdisilikatlösung war etwas beständiger als die entsprechende Natriumverbindung. Es trat die Zersetzung nach Zugabe des Wasserstoffperoxydes erst beim Erwärmen ein.

Auch in diesem Falle ließ sich jedoch ein Anlagerungsprodukt weder durch Eindampfen im Vakuum noch durch Fällern erhalten.

¹⁾ Aus Lösungen, die mehr SiO_2 enthalten, flockt ein Teil nach einiger Zeit wieder aus.

3. Erdalkali-, Mg- und Zinkperdisilikate

Wir versuchten weiterhin andere Metall-perdisilikate, nämlich die des Bariums, Calciums, Magnesiums und Zinkes durch Anlagerung von H_2O_2 an die entsprechenden Disilikate herzustellen, jedoch hatten wir keinen Erfolg, da die erwartete Reaktion nicht eintrat. Schon die Herstellung der Silikate machte Schwierigkeiten, da wir nur mit Barium und Calcium definierte Verbindungen erhalten konnten.

Bessere Ergebnisse erzielten wir, als wir Fällungen vornahmen. Die Versuche wurden derart durchgeführt, daß zu einer Natriumdisilikatlösung ein Überschuß von 30%igem Wasserstoffperoxyd hinzugefügt und unter Kühlung mit weniger als der berechneten Menge eines wasserlöslichen Salzes der erwähnten Metalle gefällt wurde.

Wir konnten so die Verbindungen $\text{BaSi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ analysenrein gewinnen. Die entsprechenden Salze des Magnesiums und Zinkes konnten wir dagegen nicht herstellen; wohl enthielten die Produkte nach dem Trocknen noch H_2O_2 , doch nicht in molaren Mengen. Alle diese Stoffe sind sehr unbeständig. Eine Entwässerung ohne weitergehende Zersetzung ist uns daher auch nicht gelungen.

III. „Perkieselsäuren“

1. $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Anlagerung von Wasserstoffperoxyd an Kieselsäure ließ sich leicht durchführen, in dem aus Wasserglas gefälltes Kieselsäurehydrat von der Zusammensetzung $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit 30%iger Wasserstoffperoxydlösung im Vakuum vorsichtig eingedämpft wurde. Als Rückstand verblieb ein staubtrockenes Pulver, dessen Analyse die Zusammensetzung $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ergab.

2. $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Bei dem Abbau der oben angeführten Verbindung spaltet sich zunächst ein Mol Wasser ab. Die Abbaukurve zeigt bei der Zusammensetzung $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eine deutlich ausgebildete Stufe.

3. $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

Das gesamte Wasser der Verbindung $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist sehr viel lockerer als das Wasserstoffperoxyd gebunden. Es läßt sich leicht, ohne Sauerstoffverlust, durch Erhitzen im Abbauapparat auf etwa 60°C entfernen. Sobald der Druck, der sich bei dieser Tempe-

ratur, so lange noch Wasser vorhanden ist, sehr schnell einstellt, sich nur noch ganz langsam erhöht, ist die Verbindung wasserfrei. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

4. $\text{SiO}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$

Nach dem Verlust von zwei Molekülen Wasser spaltet sich, wie die Versuche ergaben, Sauerstoff und Wasser im Verhältnis des Wasserstoffperoxydes ab. Es stellt sich kein bestimmter Druck mehr ein. Wird jedoch der weitere Zerfall durch Absaugen bei dem gleichen Druck und bei gleichbleibender Temperatur zeitlich verfolgt, so zeigt sich, daß von der Zusammensetzung $\text{SiO}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ (bzw. $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) ab eine wesentliche Verzögerung der Druckeinstellung erfolgt. Dies läßt mit Wahrscheinlichkeit auf die Existenz der Verbindung $\text{SiO}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ schließen.

B. Eigenschaften und Verhalten der „Persilikate“

I. Allgemeine Eigenschaften

Die Persilikate der Alkalien sind weiße Pulver von feinkristalliner Struktur, die an der Luft allmählich ihren Sauerstoff abspalten. Die Salze haben im Gegensatz zu den Hydraten des Metasilikates, die alle einen genauen Schmelzpunkt unter 100°C haben, keinen definierten Schmelzpunkt. Beim Erhitzen sintern sie unter Aufblähen leicht zusammen und lassen sich im Bunsenbrenner nicht zum Schmelzen bringen. Der Rückstand hat nach dem Aufblähen die Zusammensetzung des wasserfreien Metasilikates.

Mit konzentrierter Schwefelsäure bildet sich aus den Salzen Sauerstoff mit Ozon vermischt.

Das Natrium- und das Lithiumpersilikat ist in Wasser leicht löslich. Die Lösungen zersetzen sich schon bei Zimmertemperatur langsam unter Sauerstoffentwicklung, sie verhalten sich wie Lösungen von Metasilikat in Wasserstoffperoxyd und geben alle Reaktionen des Wasserstoffperoxydes. So werden Permanganate in saurer Lösung unter Entfärbung und lebhafter Sauerstoffentwicklung reduziert. Mit Kaliumchromat bildet sich bei Zusatz von Schwefelsäure Überchromsäure, die sich in Äther mit blauer Farbe löst usw. Mit 30%iger Kaliumjodidlösung scheidet sich kein Jod aus, es tritt aber sofort starke Sauerstoffentwicklung ein. Mit Äther ausgeschüttelt, findet sich ein Teil des Wasserstoffperoxydes im Äther.

Wird eine Lösung von Natriumpersilikat mit Blei-, Kobalt-, Nickel-, Eisen(III)- oder Kupfersalzen versetzt, so bilden sich

Niederschläge, die Lösung wird jedoch, unter zum Teil sehr heftiger Sauerstoffentwicklung, zersetzt; die Herstellung von Persilikaten dieser Metalle ist daher bisher nicht gelungen.

Die Barium- und Calciumdipersilikate sind amorphe Pulver, die an der Luft ihren aktiven Sauerstoff bald verlieren. Sie sind in Wasser praktisch unlöslich und geben ihr Wasserstoffperoxyd nach Übergießen mit Wasser nur langsam und teilweise erst beim Erwärmen ab. Die überstehende Lösung verhält sich wie eine Lösung von Wasserstoffperoxyd.

Die Anlagerungsprodukte von Wasserstoffperoxyd an Kieselsäure geben ebenfalls ihr Wasserstoffperoxyd nur langsam an Wasser ab. Im Gegensatz zu den bisher behandelten „Persilikaten“ machen sie aus neutraler 30%iger Jodkalilösung sofort Jod frei, ohne jede Spur von Sauerstoffentwicklung. Mit Äther ausgeschüttelt findet sich wenig Wasserstoffperoxyd im Äther.

C. Konstitution der „Persilikate“

Vor einiger Zeit haben F. KRAUSS und C. OETTNER¹⁾ gezeigt, daß die sogenannte Reaktion von RIESENFELD²⁾ zur Unterscheidung der verschiedenen Arten der „Perverbindungen“, nämlich der „echten Perverbindungen“ und der Wasserstoffperoxyd-Anlagerungsprodukte, sich nicht eignet, da das Auftreten der Ausscheidung von Jod aus einer neutralen Lösung von Kaliumjodid in der Kälte, die als Reaktion auf echte Perverbindungen bisher angesehen wurde, nicht von der Art der Perverbindungen abhängig ist, sondern von der Reaktion der betreffenden Lösung.

In letzter Zeit hatte besonders MENZEL³⁾ bereits auf die Unsicherheit der Probe von RIESENFELD hingewiesen⁴⁾.

Die damaligen Betrachtungen haben wir nun auf die „Persilikate“ auszudehnen, die damals noch nicht zur Diskussion standen.

¹⁾ F. KRAUSS u. C. OETTNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 218 (1934), 21.

²⁾ E. H. RIESENFELD, Ber. 42 (1909), 4377, 4379; 44 (1911), 3595; E. H. RIESENFELD u. MAU, Ber. 44 (1911), 3589; E. H. RIESENFELD u. REINHOLD, Ber. 42 (1909), 4377.

³⁾ In der angeführten Arbeit von F. KRAUSS und C. OETTNER ist insofern ein bedauerliches Versehen unterlaufen, als der Name des öfters zitierten MENZEL nicht richtig geschrieben worden ist, nämlich MENTZEL statt MENZEL. Ich möchte feststellen, daß es sich bei dem Zitierten um Herrn Prof. Dr.-Ing. MENZEL, Dresden handelt, dem wir schon manche Arbeit auf dem Gebiet der Perverbindungen verdanken.

⁴⁾ H. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 167 (1927), 196—197.

Wie bereits angegeben, zeigen Lösungen von Natrium- und Lithiumpersilikat alle Reaktionen des Wasserstoffperoxydes. Jod wird nicht ausgeschieden, was erklärlich ist, denn die Lösungen reagieren alkalisch. Sauerstoffentwicklung tritt ein, auch geht ein Teil des Wasserstoffperoxydes beim Ausschütteln mit Äther in diesen über.

Immerhin liegen in den Persilikaten, ebenso wie auch bei den Perdisilikaten, zweifelsfrei Wasserstoffperoxyd-Anlagerungsprodukte vor. In diesem Falle decken sich die Reaktionen zufällig mit der Reaktion von RIESENFELD, da die Lösung alkalisch reagiert.

Anders liegen die Verhältnisse bei den „Perkieselsäuren“, deren Lösung aus einer neutralen 30%igen Kaliumjodidlösung Jod in Freiheit setzt, so daß man nach RIESENFELD die Stoffe als echte Perverbindungen ansprechen müßte. Tatsächlich liegen aber Anlagerungsprodukte vor, denn die Lösung gibt ebenfalls alle Reaktionen des Wasserstoffperoxydes. Für die Auffassung spricht auch die Darstellungsmethode, denn durch Eindampfen mit H_2O_2 kann man unserer Ansicht nach „echte Perverbindungen“ nicht herstellen, hierzu ist Zufuhr von Energie notwendig. Daß die RIESENFELD'sche Reaktion hier eintritt, ist einfach darauf zurückzuführen, daß die zu untersuchende Lösung schwach sauer reagiert.

Es ergibt sich also, daß unsere in der früheren Veröffentlichung¹⁾ geäußerten Ansichten sich zwanglos auch auf die „Persilikate“ übertragen lassen und damit eine weitere Stütze erhalten.

Seit der eben zitierten Veröffentlichung von uns ist eine Arbeit von H. A. LIEBHAFSKY²⁾ erschienen, in der kinetische Betrachtungen über die Riesenfeldreaktion angestellt werden. Ausführlich soll auf die Betrachtungen in anderem Zusammenhange eingegangen werden, wenn mehr Erfahrung mit anderen „Perverbindungen“ vorliegt.

Heute sei nur bemerkt, daß uns der Fall nicht genügend berücksichtigt erscheint, wenn die Lösung des zu untersuchenden „Persalzes“ stark alkalisch reagiert.

Als weiteres Hilfsmittel für Feststellungen über den Aufbau der „Perverbindungen“ haben wir Dampfdruckmessungen bzw. Abbauversuche im Mikro-Tensieudiometer herangezogen, durch die manche Aufklärung erzielt werden kann.

Wie bereits beschrieben, ist es uns gelungen, Natriumpersilikat und Lithiumpersilikat im Abbauapparat ohne Sauerstoffverlust zu

¹⁾ F. KRAUSS u. C. OETTNER, l. c.

²⁾ H. A. LIEBHAFSKY, Z. anorg. u. allg. Chem. **221** (1935), 25.

entwässern, was an der Luft nicht möglich gewesen ist. Aus den Verbindungen $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bildeten sich die Stoffe $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ und $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

Hierdurch ist, falls überhaupt noch ein Zweifel bestehen könnte, der Aufbau der beiden Verbindungen erwiesen, denn wenn echte Persalze vorliegen würden, läge kaum ein Grund vor, daß klar und deutlich sich 2 bzw. 1 Mol Wasser entfernen ließe und dann Sauerstoff neben Wasserverlust eintreten würde.

Schwierig liegen die Verhältnisse bei den „Perkieselsäuren“. Hier ist es nicht möglich, durch Abbauprobversuche weiter zu kommen, denn es läßt sich durch den Wasserverlust von 2 bzw. 1 Mol H_2O nicht entscheiden, ob die Verbindungen $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder die Stoffe $\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorliegen.

Über die Bindungsfestigkeit des Wasserstoffperoxydes konnten wir jedoch mit Hilfe des Mikro-Tensieudiometers noch Feststellungen machen.

Erhitzten wir die Verbindung $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ nach dem Entfernen der 2 Mol Wasser im Abbaupparat weiter, so stellt sich kein bestimmter Druck mehr ein, sondern es wird Sauerstoff und Wasser im Verhältnis des Wasserstoffperoxydes abgegeben. Als wir nun den weiteren Zerfall durch Absaugen bei stets dem gleichen Drucke bei gleicher Temperatur zeitlich verfolgten, so zeigte sich, daß von der Zusammensetzung des Bodenkörpers $\text{SiO}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ bzw. $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ab eine wesentliche Verzögerung der Druckeinstellung erfolgte. Diese Versuche machen die Existenz einer Verbindung $\text{SiO}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ bzw. $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ wahrscheinlich.

Demgegenüber zeigte sich, als wir den entsprechenden Versuch mit der Verbindung $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ vornahmen, daß bei der Entfernung beider Mole H_2O_2 stets die gleiche Zeitspanne für die Erreichung eines bestimmten Druckes notwendig war. Die beiden Mole H_2O_2 im Natriumpersilikat sind also gleichartig gebunden.

Bei den bereits angekündigten und im Gang befindlichen Arbeiten über „Perverbindungen“ werden wir weiterhin die Dampfdruckmessungen mit heranziehen. Sie haben den großen Vorteil, daß die betreffende „Perverbindung“ im festen Zustande verwendet werden kann und die durch eine Lösung stets auftretende Unsicherheit vermieden wird.

Wir haben, wie wir noch kurz berichten möchten, von dem Natriumpersilikat DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen anfertigen lassen¹⁾. Es zeigen sich gut ausgebildete Linien. Das Diagramm des Natriumpersilikates ist, wie wir feststellten, von denen des 9-, 6- und 0-Hydrates des Metasilikates verschieden, die untereinander ebenfalls verschieden sind. Wir kommen hierauf später in anderem Zusammenhange noch zurück.

D. Stabilität der „Persilikate“

Von größter Bedeutung ist bei den Persilikaten die Frage nach ihrer Stabilität, besonders im Hinblick auf ihre technische Verwertung.

Bei der Besprechung der Haltbarkeit der hergestellten Verbindungen muß prinzipiell unterschieden werden zwischen den Persilikaten einerseits und den „Perkieselsäuren“, also den Wasserstoffperoxyd-Anlagerungsprodukten an SiO_2 , andererseits.

Die Persilikate sind beständig.

Im evakuierten Abbauapparat stellt sich bei 22° C ein Druck von nur 7 mm ein, eine Zersetzung findet also nicht statt.

Dagegen wirkt das Wasser und das Kohlendioxyd der Luft auf die Verbindungen; es tritt Hydrolyse ein und das Persilikat verliert, an der Luft gelagert, aktiven Sauerstoff.

In Übereinstimmung hiermit stehen die Tatsachen, daß die Persilikate im geschlossenen Gefäß praktisch dauernd haltbar sind — selbst bei monatelangem Stehen und bei Versendung in die Tropen wurde nur etwa $\frac{1}{10}\%$ Verlust an aktivem Sauerstoff festgestellt — und daß sie sich, wie wir festgestellt haben, nicht wie andere Perverbindungen durch die üblichen Mittel wie Benzamid, Phthalimid, Diphenylharnstoff, Gelatine, Natriumphosphat, Kaliumcyanid u. a. m. stabilisieren lassen, wenn sie an der Luft lagern. Dagegen zeigte sich, daß die Haltbarkeit der Lösung von Persilikaten durch die angegebenen Stoffe erhöht werden kann, was wiederum nicht verwunderlich ist, denn es liegt dann, wie bei der Besprechung der Konstitution der Verbindungen gezeigt worden ist, eine Lösung von H_2O_2 vor, neben einer solchen von Wasserglas.

Demgegenüber verhalten sich die „Perkieselsäuren“ anders. Diese Verbindungen sind zersetzlich und geben an der Luft ebenso

¹⁾ Dem Institut für chemische Technologie danken wir für die Anfertigung der Aufnahmen.

wie bei Luftabschluß aktiven Sauerstoff und Wasser ab. Dagegen ist die Lösung wiederum beständig, wohl deswegen, weil die zum Teil sich bildende Kieselsäure auf das Wasserstoffperoxyd als Stabilisator wirkt.

Zahlreiche Versuchsreihen haben wir angestellt, um die Stabilität der Verbindungen zu erhöhen, besonders bei Lagerung an der freien Luft.

Während es uns bisher nicht möglich war, die Haltbarkeit der „Perkieselsäuren“ zu verbessern, so ist es uns gelungen, die Zersetzbarkeit der Persilikate, besonders des hauptsächlich in Frage kommenden Natriumpersilikates, bei Lagerung an der Luft, beträchtlich zu vermindern.

Es wurde bisher erreicht, daß der H_2O_2 -Gehalt beim Lagern an der Luft während mehrerer Monate von etwa 35% auf etwa 20% zurückgeht, also auf den H_2O_2 -Gehalt der Perborate.

Die Versuche über „Persilikate“ werden nach allen Richtungen hin fortgesetzt.

Versuche

I. Persilikate

1. Natriumpersilikat

a) Darstellung und Eigenschaften des Natriummetasilikates

Zur Darstellung des Natriummetasilikates erwies sich, nach einer Reihe von Versuchen, die folgende Vorschrift als die beste: 1000 g reinster Wasserglaslösung von 38—40° Bé. wird mit einer Lösung von 420 g Ätznatron in 600 cm³ dest. Wasser vermischt. Die Lösung wird trübe und nach einiger Zeit setzt sich $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zu Boden, so daß die überstehende klare Lösung abdekantiert werden kann. Aus dieser Lösung kristallisiert das Natriummetasilikat nach einigen Tagen aus. Da die Filtration und Entfernung der stark natronlaugehaltigen Mutterlauge erhebliche Schwierigkeiten bereitet, wird diese von dem an den Gefäßwandungen haftenden Kristallkuchen sorgfältig abgegossen, und die Kristalle in etwa 600 cm³ Wasser unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Kristallen von Natriummetasilikat geimpft. In 2—3 Tagen kristallisiert das Salz zum großen Teil wieder aus. Es läßt sich nun gut abfiltrieren und wird mit wenig Wasser und verdünntem Alkohol ausgewaschen.

Nach dieser Vorschrift wird das Eisen und Aluminium fast vollständig ausgefällt, da die Kristallisationsgeschwindigkeit bei Zimmer-

temperatur so langsam ist, daß die gebildeten Hydroxyde vollkommen auf den Boden sich absetzen können; andererseits dauert das Auskristallisieren nicht wochenlang, wie es bei Lösungen mit weniger Natronlauge beobachtet wurde und sich in der Literatur oft angegeben findet. Die Kristalle lassen sich gut von der anhaftenden Natronlauge trennen, was für die Darstellung von Wasserstoffperoxyd-Anlagerungsprodukten wichtig ist.

Die Analyse des nicht umkristallisierten Salzes ergab die Zusammensetzung:

Berechnet für $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
SiO_2	21,15%	22,29; 22,16%
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	—	0,17; 0,16%
Na_2O	21,87%	23,44; 23,04%
H_2O	56,98%	54,04; 54,41%

Das gereinigte Präparat haben wir dem isobaren Abbau bei 9 mm Druck unterworfen.

Die Einwaage betrug 0,1093 g.

Die Glühverlustbestimmung hatte einen Wassergehalt von 56,82% ergeben.

Nach dem Umkristallisieren erhielten wir bei Bestimmungen des Glühverlustes, die im Verbrennungsrohr bei gleichzeitigem Überleiten von kohlendioxydfreier Luft vorgenommen wurde, die folgenden Werte:

Berechnet für $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
H_2O	56,98%	56,43; 56,82; 56,39%

Der Schmelzpunkt des Präparates lag bei 48°.

Die Ergebnisse des Abbaues zeigt Fig. 1.

Die Kurve¹⁾ läßt klar die Existenz des 9-, des 6- und des 4-Hydrates erkennen. Eine deutliche Richtungsänderung tritt bei 1 Mol H_2O ein. Die Existenz dieses Hydrates ist also sehr wahrscheinlich, wenn es auch einen kleinen Existenzbereich hat.

Bei dem Abbau zerflossen die Kristalle zunächst vollkommen. Erst als 3 Mole Wasser entfernt waren, also die Zusammensetzung des 6-Hydrates erreicht war, bildete sich wieder eine feste Kristallmasse, die das weitere Wasser abgab, ohne wieder feucht zu werden.

¹⁾ Auf eine genaue Beschreibung der Versuche und auf Angabe der einzelnen erhaltenen Werte haben wir aus Gründen der Raumersparnis im ganzen Versuchsteil verzichtet. Einzelheiten finden sich in der Dissertation von Dipl.-Ing. C. OETTNER: „Über Herstellung und Eigenschaften der Persilikate“. Braunschweig 1933.

Zur Gewinnung anderer Hydrate wurde das Rohsilikat aus Natronlauge verschiedener Konzentrationen (1—20fach normal) umkristallisiert. Es fielen stets noch geringe Mengen $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus, die durch Dekantieren aus der Lösung entfernt wurden. Die Kristalle, die aus den Lösungen auskristallisiert waren, wurden mit etwas verdünntem Alkohol ausgewaschen und zwischen Filterpapier getrocknet. Dann wurden die Schmelzpunkte bestimmt. Definierte Schmelzpunkte hatten nur die Kristalle aus 1—4 normaler und aus 8—10 normaler Natronlauge und zwar mit 48° und $63/64^\circ\text{C}$. Bei allen anderen Kristallen zeigte sich ein langsames Zusammensintern, das sich oft über ein großes Temperaturintervall erstreckte. Bei den Kristallen mit dem Schmelzpunkt 48°C handelt es sich um das 9-Hydrat, wie auch zur Kontrolle durchgeführte Wasserbestimmungen ergaben. Wir erhielten die Werte:

56,43% 56,28%.

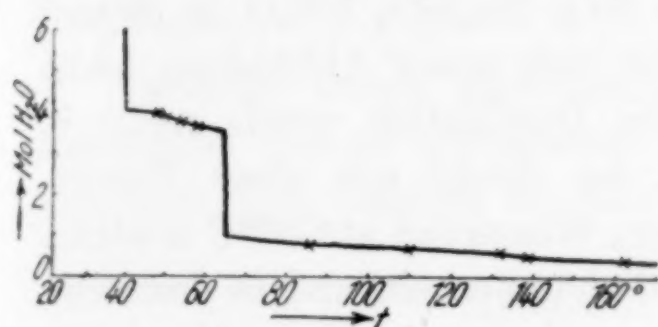


Fig. 1. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
Isobar bei 9 mm Hg

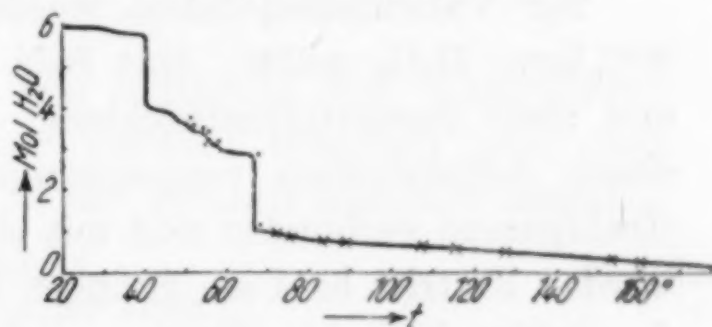


Fig. 2. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Isobar bei 9 mm Hg

Bei den Kristallen vom Schmelzpunkt $63/64^\circ\text{C}$ handelte es sich um das 6-Hydrat, wie Wasserbestimmungen ergaben:

Berechnet für $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$:
 H_2O 46,89%

Gefunden:
47,21; 46,84; 47,18%.

Auch von dem 6-Hydrat wurde eine Entwässerungskurve aufgenommen.

Die Einwaage betrug 0,1475 g.

Die Substanz hatte einen Glühverlust von 46,84%.

Die Abbaukurve stimmt, wie Fig. 2 zeigt, mit dem unteren Teil der Kurve des 9-Hydrates überein. Es ist auffällig, daß in den beiden Kurven sich Unregelmäßigkeiten zwischen dem 4- und 3-Hydrat zeigen.

Da aus den Abbauversuchen die Existenz des 4- und auch wohl des 1-Hydrates erwiesen ist, machten wir noch eine Reihe von Versuchen, diese Hydrate darzustellen.

Schließlich gelang es, ein 4-Hydrat zu erhalten, als die Lösung von 30 g 6-Hydrat in 50 g 13 n-Natronlauge mit dem Bodenkörper

eines Abbauesversuches, der die Zusammensetzung eines 4-Hydrates hatte, geimpft und Alkohol zu der Lösung hinzugefügt wurde. Die Kristalle hatten einen Schmelzpunkt von 83—84°C. Die Bestimmung des Wassergehaltes hatte folgendes Ergebnis:

Berechnet für $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
H_2O 37,06%	36,46; 36,18%

Das 4-Hydrat ist sehr hygroskopisch. Es zerfließt an der Luft sehr bald, erstarrt aber nach einigen Tagen wieder zu einer kristallinen Masse. Schmelzpunkt- und Wasserbestimmung ergab, daß sich das 6-Hydrat gebildet hatte. (Schmelzpunkt 64—65°C; Wassergehalt: 46,93%; 46,89%.)

Zahlreiche Versuche, das 1-Hydrat zu erhalten, waren ohne Erfolg.

b) Darstellung und Eigenschaften des Natriumpersilikates

Zur Vakuumdestillation wurden 20 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 20 cm³ 30%igem H_2O_2 gelöst. Das Salz löst sich unter Abkühlung leicht und ohne Sauerstoffentwicklung. Die Destillation wurde meist in einem Schnürkolben vorgenommen, der direkt mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden und mit einem Wasserbad auf 50°C erwärmt wurde. Es tritt bald ein geringes Aufschäumen ein und es destilliert der größte Teil des Wassers und nur sehr wenig H_2O_2 über. Die Lösung hat bei einem Vakuum von 13—14 mm Hg einen konstanten Siedepunkt von 36°C. Nach 2—3ständiger Destillation wird das Salz als ein an der Kolbenwandung haftendes trockenes Pulver erhalten.

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffes bzw. Wasserstoffperoxydgehaltes wurde mit Kaliumpermanganatlösung vorgenommen. Zur Kontrolle mittels Jodometrie durchgeführte Bestimmungen ergaben gleiche Werte.

Die indirekte Titration über Eisen(II)-Salzlösung nach LE BLANC und EKHARDT¹⁾ ergab denselben H_2O_2 -Gehalt.

Als Beispiel seien die erhaltenen Werte für den H_2O_2 -Gehalt zweier Salze nach den drei angegebenen Methoden aufgeführt.

Die Titration wurde ausgeführt mit:	Gefunden:
	(H_2O_2 -Gehalt)
KMnO_4	32,81; 31,70%
J-Lösung	32,95; 31,74%
Über $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ mit KMnO_4	32,56; 31,62%

¹⁾ LE BLANC u. EKHARDT, Z. Elektrochem. 5 (1899), 335.

Da die Angabe sämtlicher Analysen nicht möglich ist, sind zur besseren Übersicht nachfolgend in der ersten Reihe Werte angegeben, die dem theoretischen Wert nahe liegen; in der zweiten Reihe solche, die besonders davon abweichen.

Berechnet für $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

Glühverlust 41,35%; H_2O_2 32,69%; H_2O 8,66%

Gefunden:

Glühverlust 40,61; 40,53; 40,88; 40,56; 40,56; 40,39%

H_2O_2 32,21; 31,92; 32,64; 32,45; 32,58; 32,54%

H_2O 8,40; 8,61; 8,24; 8,11; 7,98; 8,39%

Glühverlust 40,02; 37,50; 40,83; 40,15; 39,46; 38,40%

H_2O_2 30,66; 29,49; 33,41; 34,02; 29,29; 30,01%

H_2O 9,36; 8,01; 7,42; 6,13; 10,21; 8,39%

Es ist erforderlich die Badtemperatur kurz vor dem Eintrocknen zur Vermeidung einer Zersetzung des Salzes auf etwa 36°C herabzusetzen. Je größer das Vakuum ist, um so höher ist die Ausbeute an Wasserstoffperoxyd und um so sicherer gelingt die Darstellung des Persilikates.

Versuche durch Anwendung von 6-Hydrat und wasserfreiem Metasilikat (durch Entwässern im Vakuum erhalten) und etwa 80%igem H_2O_2 ergaben ein Salz von der gleichen Zusammensetzung.

Gefunden:

Glühverlust 40,42; 40,68%

H_2O_2 -Gehalt 32,91; 31,89%

H_2O -Gehalt 7,51; 8,79%

Auch der Versuch, das erhaltene Persilikat durch Wiederauflösen in Wasserstoffperoxyd und erneute Vakuumdestillation an aktivem Sauerstoff anzureichern, führten nur wieder zu dem Salz $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Gefunden:

Glühverlust 41,42; 40,60%

H_2O_2 -Gehalt 32,41; 32,16%

H_2O -Gehalt 9,01; 8,44%

Eine Reihe von Ausbeutebestimmungen ergaben, daß sich bis zu 99,4% des in der zugeführten Wasserstoffperoxydlösung befindlichen H_2O_2 an das Salz anlagern ließen. Bei einem geringeren Vakuum waren die Ausbeuten schlechter.

Das Natriumpersilikat ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung verhält sich wie eine Lösung von Natriummetasilikat in Wasserstoffperoxyd. Die Lösung reagiert alkalisch und zersetzt sich wie jede alkalische Wasserstoffperoxydlösung sehr bald. Das Salz scheidet mit 30%iger KJ-Lösung kein Jod aus, es entwickelt sehr stark Sauerstoff.

Zur Entwässerung des Natriumpersilikates erhitzen wir dieses in einem durch eine Wasserstrahlpumpe erhaltenen Vakuum mehrere Tage lang auf 50°. Hierbei fiel der Wassergehalt auf 3,13% und stieg der H_2O_2 -Gehalt auf 34,46%. Bei weiteren Entwässerungsversuchen trat Sauerstoffverlust ein.

Wir erhitzen nun eine größere Substanzmenge im Abbauapparat im Hochvakuum auf 45°C. Es gelang nun das Wasser vollkommen zu entfernen, allerdings sank der Gehalt an H_2O_2 bei mehreren Versuchen auf etwa 30%.

Bei sorgfältig durchgeführten Abbauversuchen stellte sich innerhalb von 4—5 Stunden bei 28°C der Druck auf 10 mm Hg ein. Erst bei langem Stehen erhöht sich der Druck ganz allmählich. Es wurde nach der ersten Druckeinstellung immer sofort abgesaugt.

Analyse der Substanz:

Berechnet für $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

H_2O_2 32,69%
 H_2O 8,66%

Gefunden:

32,54%
8,39%

Es entsprechen bei einem Wassergehalt von 8,39% 0,0146 g einem Mol Wasser.

Bei einem Gehalt von 32,54% H_2O_2 , da die Substanz 2 Mole Wasserstoffperoxyd enthält, entsprechen 0,278 g einem Mol H_2O_2 .

Tabelle 1

Anzahl der Absaugungen	Temp. in °C	Druck mm Hg	Gewicht d. Reaktionsgefäßes	Mole H_2O im Bodenkörper
0	—	—	9,3960	1
1	18	10		
1	24	10	(theor. 9,3814)	
22	28	10	9,3803	0
27	45	nach etwa 26 Std. 10	9,3264	etwa 0 Mol H_2O_2

Aus der Tabelle ergibt sich, daß sich das Wasser quantitativ entfernen läßt, ohne daß praktisch ein Verlust an aktivem Sauerstoff eintritt. Nach dem das Wasser entfernt war, wurde (letzte Reihe der Tabelle) die Temperatur auf 45°C erhöht und, da sich kein bestimmter Druck mehr einstellte, immer bei 10 mm Hg abgesaugt. Dieser Druck wurde stets in angenähert der gleichen Zeit erreicht, was darauf hindeutet, daß die beiden Moleküle H_2O_2 gleich gebunden sind.

Ein zweiter Abbauversuch hatte das folgende Ergebnis:

Analyse der Substanz:

Berechnet für $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:
$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O}_2 \quad 32,69\% \\ \text{H}_2\text{O} \quad 8,66\% \end{array}$$

Gefunden:

$$\begin{array}{l} 32,45\% \\ 8,11\% \end{array}$$

Es entsprechen bei einem Wassergehalt von 8,11% einem Mol Wasser 0,0117 g und

bei einem Gehalt von 32,45% H_2O_2 , da die Substanz 2 Mole Wasserstoffperoxyd enthält, 0,0233 g einem Mol H_2O_2 .

Tabelle 2

Anzahl der Absaugungen	Temp. in ° C	Druck mm Hg	Gewicht d. Reaktionsgefäßes	Mole H_2O im Bodenkörper
0	—	—	9,0164	1
1	19	10		
2	24	10		
1	25	9	(theor. 8,9860)	
18	28	10	8,9853	0
21	50	nach etwa 19 Std. 10	8,9603	etwa 0 Mol H_2O_2

Dieser Abbauversuch ergab dasselbe Resultat, wie der erste Versuch, es zeigte sich auch hier, daß sich das Wasser vollkommen entfernen läßt, ohne daß erhebliche Mengen an aktivem Sauerstoff abgespalten werden. Von der Aufzeichnung einer Kurve wurde abgesehen, da diese nur aus einer angenähert geraden Linie bestehen würde. Zum Vergleich der erhaltenen Werte mit den theoretischen wurde daher in der vorletzten Spalte der theoretische Wert der wasserfreien Substanz ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$) zuzüglich des Reaktionsgefäßes in Klammern angeführt.

2. Lithiumpersilikat

a) Darstellung des Lithiummetasilikates

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung des Lithiumpersilikates ist das Lithiummetasilikat. Zur Darstellung dieser Verbindung gingen wir vom Lithiumcarbonat aus, das wir mit einem Überschuß von Calciumhydroxyd mit Wasser kochten. Das gebildete Lithiumhydroxyd wurde abfiltriert, die Lösung zur Trockene eingedampft und das Lithiumhydroxyd im Silbertiegel geschmolzen. Nach dem Filtrieren wurde eine ziemlich reine Lösung von Lithiumhydroxyd erhalten.

Die Darstellung des Lithiummetasilikates wurde nach VESTERBERG¹⁾ vorgenommen, dessen Angaben sich bestätigten. Während

¹⁾ VESTERBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 110 (1920), 48.

sich in heißer Lithiumhydroxydlösung fast keine Kieselsäure löst, wird in kalter Lösung nach einigen Tagen mehr Kieselsäure aufgelöst, als dem Verhältnis $\text{Li}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ entspricht. Zur Darstellung des Lithiumsilikates wurde, zur Vermeidung von Hydrolyse, von Lösungen ausgegangen, deren Kieselsäuregehalt unter dem des Metasilikates liegt. Aus dieser Lösung kristallisiert bei Zimmertemperatur kein Lithiumsilikat aus. Auch durch Zugabe von Alkohol gelang es nicht das Silikat zum Kristallisieren zu bringen. Beim Erhitzen der Lösung auf etwa 80°C fällt ein Niederschlag aus, der die Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hat.

Analyse:

Berechnet für $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

Li_2O	27,68%
SiO_2	55,64%
H_2O	16,68%

Gefunden:

27,47; 27,39%
55,83; 56,04%
16,41; 16,32%

Der Niederschlag ist nicht kristallin. Sein Schmelzpunkt liegt bedeutend höher, als der der Hydrate des Natriummetasilikates. Das Salz löst sich in kaltem Wasser und 30%igem Wasserstoffperoxyd.

Durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Lithiumcarbonat und Kieselsäure im elektrischen Ofen wurde nach mehreren Stunden eine kristalline Masse erhalten, die aus wasserfreiem Lithiummetasilikat bestand.

Die Analyse ergab:

Berechnet für Li_2SiO_3 :

Li_2O	33,22%
SiO_2	66,78%

Gefunden:

32,83%
66,94%

Das wasserfreie Metasilikat ist in Wasser nahezu unlöslich.

b) Herstellung und Eigenschaften von Lithiumpersilikat

In 30%iger Wasserstoffperoxydlösung löst sich das Lithiummetasilikat-1-Hydrat ohne Sauerstoffentwicklung hervorzurufen. Wird eine Lösung von 10 g Lithiummetasilikat in 20 cm^3 30%iger Wasserstoffperoxydlösung in bekannter Weise der Vakuumdestillation unterworfen, so bleibt ein weißes Pulver zurück, dessen Titration und Glühverlustbestimmung folgende Werte ergab:

Berechnet für $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

Glühverlust	36,63%
H_2O_2	23,95%
H_2O	12,68%

Gefunden:

36,43; 36,44; 36,57%
23,64; 24,07; 23,95%
12,79; 12,37; 12,62%

Das Lithiumpersilikat löst sich gut in Wasser. Die Lösung reagiert alkalisch. Sie zersetzt sich langsam unter Sauerstoffentwicklung, jedoch bedeutend langsamer als die des Natrium-

persilikates. Mit 30%iger KJ-Lösung scheidet sich kein Jod aus, jedoch tritt Sauerstoffentwicklung ein.

In der gleichen Weise wie beim Natriumpersilikat wurde der Abbau des Lithiumpersilikates durchgeführt. Das Ergebnis war folgendes:

Berechnet für $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

H_2O_2 23,95%
 H_2O 12,68%

Gefunden:

23,83%
 12,74%

Es entsprechen, bei einem Wassergehalt von 12,74%, 1 Mol Wasser 0,0211 g.

Bei einem Gehalt von 23,83% H_2O_2 entspricht 1 Mol H_2O_2 = 0,0395 g.

Tabelle 3

Anzahl der Absaugungen	Temp. in ° C	Druck mm Hg	Gewicht des Reaktionsgefäßes	Mole H_2O im Bodenkörper
0	—	—	9,0164	1
1	22	10		
2	27	10		
1	29	10		
1	30	9	(theor. 8,9953)	
24	32	10	8,9941	0
37	45	nach etwa 24 Std. 10	8,8597	etwa 6 Mol H_2O_2

Es läßt sich also auch bei dem $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ das Wasser vollständig entfernen, ohne daß Sauerstoffverlust eintritt. Bei weiterem Abbau wird jedoch wie bei allen anderen Substanzen der Gehalt an aktivem Sauerstoff geringer.

Abbauversuche des Bariums- und Calciumpersilikates konnten infolge der geringen Haltbarkeit dieser Verbindungen nicht durchgeführt werden.

II. Perdisilikate

1. Natriumperdisilikat

Eine konzentrierte Lösung von Natriummetadisilikat läßt sich mit 30%iger Wasserstoffperoxydlösung vermischen, ohne daß eine Trübung eintritt. Aus Lösungen, die mehr Kieselsäure enthalten, flockt ein Niederschlag aus, der zum größten Teil aus Kieselsäure besteht.

Mit Alkohol wird aus einer Lösung von Metadisilikat in Wasserstoffperoxyd ein flockiger Niederschlag ausgefällt, der sich aus Kieselsäure und Natriumsilikat zusammensetzt.

Bei der Vakuumdestillation einer derartigen Lösung setzt sich nach kurzer Zeit ein gallertartiger Niederschlag ab, der bei weiterem

Eintrocknen ein weißes Pulver ergibt, das sich in Wasser vollkommen löst. Glühverlustbestimmung und Titration ergaben Werte, die keiner definierten Verbindung entsprachen. In wenigen Wochen hatten die Präparate ihren gesamten Sauerstoff verloren.

2. Bariumperdisilikat

Zur Darstellung von Bariumperdisilikat wurde eine Lösung von Natriumdisilikat mit reichlich 30%iger Wasserstoffperoxydlösung vermischt und die eisgekühlte Lösung mit einer wäßrigen Lösung von Bariumchlorid, deren Bariumgehalt geringer war, als zur restlosen Ausfällung des Disilikates notwendig, tropfenweise versetzt. Es bildete sich ein Niederschlag, der sofort abgesaugt und mit eisgekühltem Alkohol gewaschen wurde. Der Niederschlag wurde zwischen Filterpapier getrocknet.

Die Analyse ergab:

Berechnet für $\text{BaSi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
BaO 38,78%	38,51; 38,34%
SiO ₂ 30,37%	31,02; 30,90%
H ₂ O ₂ 17,19%	16,94; 16,81%
H ₂ O 13,66%	13,27; 13,04%

Das Salz ist in Wasser nahezu unlöslich. Mit Wasser versetzt gibt es seinen Wasserstoffperoxydgehalt langsam an das Wasser ab. Die wäßrige Lösung hinterläßt keinen Glührückstand. Mit 30%iger KJ-Lösung versetzt, scheidet das Salz Jod ab. Dies ist jedoch auf das Stabilisierungsmittel der angewandten Wasserstoffperoxydlösung zurückzuführen.

3. Calciumperdisilikat

Für die Herstellung eines Anlagerungsproduktes von Wasserstoffperoxyd an das Calciumdisilikat wurde in gleicher Weise wie bei dem Bariumsalz verfahren.

Hier ergaben die Bestimmungen folgende Werte:

Berechnet für $\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
H ₂ O ₂ 25,51%	24,27; 25,06%
H ₂ O 12,05%	12,41; 12,73%

Wird das Salz mit Wasser versetzt, so verhält es sich ebenso, wie bei dem Bariumsalz bereits angegeben wurde.

Sowohl das Barium- als auch das Calciumperdisilikat ist an der Luft sehr unbeständig und verliert innerhalb weniger Wochen seinen gesamten Sauerstoff.

4. Versuche zur Herstellung anderer Persilikate

Mit Strontium, Magnesium und Zink wurde in gleicher Weise wie bei Barium und Calcium verfahren. Es zeigte sich, daß deren Silikate bedeutend weniger Wasserstoffperoxyd enthielten, als bei den bisher untersuchten. Den Werten der Glühverlustbestimmung und der Titration, die bei den verschiedenen Versuchen sehr differierten, konnten keine molaren Verhältnisse zugrunde gelegt werden. Die Präparate waren sehr unbeständig.

Versuche aus wäßrigen Lösungen von Natriumpersilikat durch Fällen mit wäßrigen Lösungen von Blei-, Nickel-, Kobalt-, Eisen- und Kupfersalzen zu Silikaten mit angelagertem Wasserstoffperoxyd zu gelangen, waren ohne Erfolg. Unter erheblicher Wärmeentwicklung trat vollkommene Zersetzung ein.

III. Perkieselsäuren

1. Herstellung des Siliciumdioxides

Die Kieselsäure wurde aus Wasserglas durch konzentrierte Salzsäure ausgefällt, abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Sie wurde dann in einem Überschuß von Natronlauge aufgelöst, so daß nach der bereits angegebenen Hydrolysgleichung des Metasilikates, neben der Natronlauge nur Natriummetasilikat in der Lösung vorhanden ist. Aus dieser Lösung wurde das Kieselsäurehydrat wieder mit konzentrierter Salzsäure ausgefällt und zur Entfernung der Natronlauge mehrere Male mit konzentrierter Salzsäure behandelt. Dann wurde es häufig mit Wasser aufgeschlemmt und das Wasser nach dem Absetzen des Niederschlages dekantiert, abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen, bis das Wasser frei von Cl' war.

Dieses Kieselsäurehydrat hatte nach vorsichtigem Trocknen stets einen Wassergehalt von ungefähr 23% H_2O . Dies würde der Metakieselsäure ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) entsprechen (theoretisch: 23,01% H_2O).

Über einen Abbau des Kieselsäurehydrates vgl. bei C. OETTNER¹⁾.

2. Die „Perkieselsäuren“

Wird das noch feuchte Kieselsäuregel mit 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt und der Vakuumdestillation in der üblichen Weise unterworfen, so quillt das Gel zunächst zu einer gallertartigen Masse auf. Bei vorsichtig durchgeführter Destillation hinterbleibt schließ-

¹⁾ C. OETTNER, l. c.

lich ein weißes, staubtrockenes Pulver, dessen Analyse aus verschiedenen Ansätzen folgende Werte ergab:

Berechnet für $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
Glühverlust	53,84%	54,07; 53,93; 53,44%
H_2O_2	26,15%	25,85; 26,07; 26,01%
H_2O	27,69%	28,22; 27,86; 27,43%

Im Abbauapparat unter 0,2 mm Hg Druck stellte sich nach 6 Stunden bei Zimmertemperatur kein Druck ein, dies ist ein Zeichen dafür, daß weder H_2O noch H_2O_2 in ungebundenem Zustand in der Substanz vorhanden ist.

Wurde im Abbauapparat eine größere Substanzmenge auf etwa 50°C erhitzt und von Zeit zu Zeit abgesaugt, bis eine Druckerhöhung nur noch sehr langsam eintrat, so hatte der Bodenkörper folgende Zusammensetzung:

Berechnet für $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$:		Gefunden:
Glühverlust	36,16%	35,81; 35,94; 35,77%
H_2O_2	36,16%	35,97; 36,03; 35,94%

Es läßt sich also die wasserfreie Verbindung $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ mühelos herstellen, da sich das Wasser bedeutend leichter als z. B. beim $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ohne Sauerstoffverlust entfernen läßt.

Ein durchgeführter Abbauversuch hatte folgendes Ergebnis:

Analyse der Substanz:

Berechnet für $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
SiO_2	46,16%	46,07%
Glühverlust	53,84%	53,93%
H_2O_2	26,15%	26,07%
H_2O	27,69%	27,86%

Einwaage: 0,1321 g.

Das Wasser läßt sich also vollkommen entfernen, ohne daß ein Sauerstoffverlust eintritt.

Aus den erhaltenen Daten ergibt sich eine Kurve, die Fig. 3 zeigt.

Die Kurve ergibt, daß die beiden Wassermoleküle sich stufenweise abspalten. Die Existenz einer Verbindung von der Zusammensetzung $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist somit erwiesen.

Wird nach der Entfernung des Wassers das Reaktionsgefäß auf etwa 60°C erhitzt, da sich bei geringerer Temperatur der Druck zu langsam erhöht, so zeigt sich, wenn stets bei 10 mm abgesaugt wurde, daß, nachdem etwa die Hälfte der Absaugungen, die zur Entfernung des gesamten H_2O_2 erforderlich sind, vorgenommen waren, sich der Druck von 10 mm bedeutend langsamer einstellt.

Es wurden daher Präparate, die durch Entfernen des Wassers die Zusammensetzung $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ hatten, abgebaut, und sobald sich die Einstellung eines bestimmten Druckes verlangsamte, der Abbau abgebrochen und der Bodenkörper titriert. Die Titration hatte folgende Ergebnisse:

Berechnet für $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$:

H_2O_2 22,06%

Gefunden:

21,41; 21,68; 21,37%

Die Existenz einer Verbindung von der Zusammensetzung $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ist also sehr wahrscheinlich.

Die Wasserstoffperoxyd-Anlagerungsprodukte an Kieselsäure sind in Wasser nahezu unlöslich. In wäßriger Lösung spaltet sich das Wasserstoffperoxyd nur langsam und unter Erwärmen ab. Die wäßrige Lösung ist sehr gut haltbar. Aus 30%iger KJ-Lösung spalten diese Stoffe Jod ab. Zur Kontrolle durchgeführte Versuche mit dem bei der Herstellung angewandten Wasserstoffperoxyd zeigten, daß dieses ebenfalls Jod freimachte. Da bei dem Versetzen des Wasserstoffperoxyd-Anlagerungsproduktes an Kieselsäure mit Wasser die über dem Bodenkörper stehende Flüssigkeit keinen Glührückstand hinterläßt, handelt es sich um eine reine Lösung von Wasserstoffperoxyd.

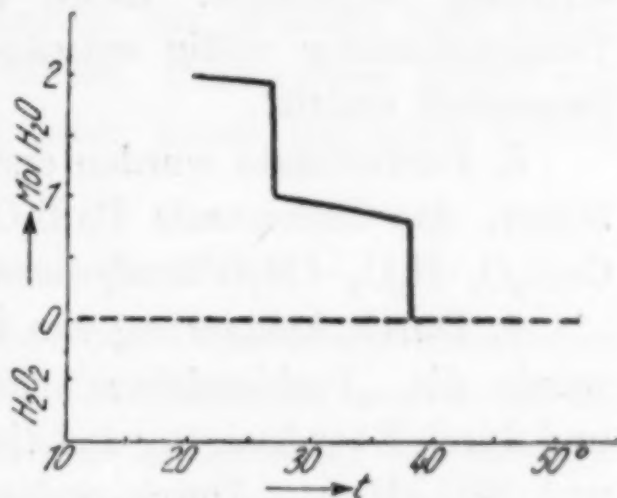


Fig. 3. $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Isobar bei 10 mm Hg

IV. Anlagerung von Wasserstoffperoxyd an Wasserglas

Schließlich haben wir noch versucht Wasserstoffperoxyd direkt an Wasserglas anzulagern.

Wird Wasserglas mit 30%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt, so erstarrt die Mischung nach kurzer Zeit vollkommen zu einer durchsichtigen, gallertartigen Masse, die nach dem Absaugen der anhaftenden Flüssigkeit und Trocknen zwischen Filterpapier ein weißes Pulver bildet. Die Titration dieses Pulvers ergab folgende Werte:

H_2O_2 31,41, 28,67, 31,96%.

Nimmt man an, daß das oben beschriebene Produkt zum Teil aus Natriummetasilikat oder Natriumdisilikat, oder einem Gemisch beider, und aus Kieselsäure besteht, so muß nach der bisher fest-

gestellten Anlagerungsfähigkeit von Wasserstoffperoxyd dieses an alle drei Komponenten gebunden sein.

Diese Methode wird noch näher untersucht.

Zusammenfassung

1. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der „Persilikate“ wurde das Natriummetasilikat auf bekannte Weise hergestellt und untersucht. Der isobare Abbau wies auf die Existenz eines 9-, 6-, 4- und 1-Hydrates hin.

2. Das Natriumpersilikat $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde noch einmal untersucht und das Lithiumpersilikat $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erstmalig hergestellt. Beide Verbindungen lassen sich im Mikro-Tensieudiometer völlig entwässern, ohne daß Verlust an aktivem Sauerstoff eintritt.

3. Perdisilikate wurden erstmalig gewonnen, und zwar gelang es bisher, das Bariumsalz $\text{BaSi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und das Calciumsalz $\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ analysenrein herzustellen.

4. Durch Anlagerung von H_2O_2 an hydratisiertes Siliciumdioxyd wurde die „Perkieselsäure“ $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erstmalig dargestellt und durch Entwässerung aus dieser die Verbindungen $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. Durch weiteren Abbau wurde die Existenz der Verbindung $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ wahrscheinlich gemacht.

5. Die dargestellten Verbindungen erwiesen sich alle als Wasserstoffperoxyd-Anlagerungsprodukte. Als Hilfsmittel für die Feststellung des Aufbaues der untersuchten Perverbindungen wurden auch Dampfdruckmessungen mit herangezogen.

Braunschweig, Chemisches Institut der Technischen Hochschule, Februar 1935.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Februar 1935.

Die Unterkühlungsfähigkeit des Wassers und die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des Eises in wäßrigen Lösungen

Von G. TAMMANN und A. BÜCHNER

Mit 8 Figuren im Text

Über die Kristallisationseigenschaften des Wassers und seiner Lösungen sind wir sehr wenig unterrichtet. Durch diese Arbeit soll auf ein weites, bisher von der Forschung kaum berührtes Gebiet hingewiesen werden.

I. Die Unterkühlungsfähigkeit des Wassers

Die in unterkühltem Wasser entstehenden Kristallisationszentren des Eises haben schon bei kleinen Unterkühlungen eine so große lineare Kristallisationsgeschwindigkeit, daß in kürzester Zeit das gesamte Beobachtungsgefäß von federartigen Eisnadeln durchzogen ist. Dadurch wird die Beobachtung der Entstehung weiterer Kristallisationszentren unmöglich gemacht. Man kann daher nicht die bei einer bestimmten Unterkühlung in einer bestimmten Zeit spontan entstehenden Kristallisationszentren zählen, um so die Unterkühlungsfähigkeit des Wassers analog wie bei anderen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Unterkühlung zu ermitteln. Es besteht nur die Möglichkeit, das Auftreten des ersten Kristallisationszentrums in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur zu bestimmen. Dafür gibt es zwei Möglichkeiten. Man kann entweder das Wasser langsam abkühlen und die Temperatur bestimmen, bei der die Kristallisation beginnt oder man kann eine kleine Wassermenge möglichst schnell auf eine bekannte Temperatur abschrecken und die Zeit bis zur Bildung des ersten Kristallisationszentrums bestimmen. Nach beiden Verfahren wurden Beobachtungen ausgeführt, deren Ergebnisse im folgenden angegeben werden.

Für die Versuche mit langsamer Abkühlung wurden Glasröhrchen mit einem Innendurchmesser von 0,8 mm und einer Wandstärke von 0,4 mm verwendet, die mit je etwa 0,4 cm³ Wasser gefüllt und beiderseits zugeschmolzen waren. Die Röhrchen befanden

sich in einem Bade, das durch ein mit Trockeneis gefülltes Kupferrohr gekühlt wurde. Ein mechanischer Rührer sorgte für gleichmäßige Temperaturverteilung. In diesem Bade wurden die Röhren mit konstanter Geschwindigkeit vom Schmelzpunkt an abgekühlt. Dabei wurde die Temperatur beobachtet, bei der die spontane Kristallisation eintrat. Normalerweise erfolgte die Abkühlung mit einer Geschwindigkeit von etwa $0,7\text{--}0,8^\circ$ in der Minute. Für die Abschreckversuche wurden gleiche Röhren, aber mit einer geringeren Wandstärke von nur $0,1\text{ mm}$ verwendet. Sie wurden in das Alkoholbad, dessen Temperatur bei diesen Versuchen auf $0,1^\circ$ konstant gehalten wurde, eingebracht. Dann wurde die Zeit vom Eintauchen bis zum Beginn der Kristallisation gemessen.

1. Die Unterkühlungsfähigkeit von reinem Wasser

Die Ergebnisse der Beobachtungen an reinem Wasser sind in Tabelle 1 angegeben. Die Röhren 1—4 enthielten gewöhnliches

Tabelle 1

Röhren	Abkühlungsgeschwindigkeit			Mittel in $^\circ\text{C}$	Streuung in $^\circ\text{C}$
	$1^\circ/\text{Min.}$ in $^\circ\text{C}$	$1^\circ/\text{Min.}$ in $^\circ\text{C}$	$0,4^\circ/\text{Min.}$ in $^\circ\text{C}$		
1	19,0	18,8	18,4	18,7	$\pm 0,2$
2	15,9	15,9	14,3	15,4	0,5
3	16,0	15,2	14,7	15,3	0,4
4	16,0	16,0	15,1	15,7	0,3
a	13,2	13,1	13,1	13,1	0,05
b	14,9	14,8	15,0	14,9	0,07

destilliertes Wasser, die Röhren *a* und *b* schweres Wasser mit einem Gehalt von mehr als $99,5\%$ D_2O^1). Die Tabelle gibt die Temperaturen des Kristallisationsbeginnes bei verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten an. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Röhren betragen mehrere Grade, während die Schwankungen bei wiederholter Messung für jedes einzelne Röhren nur einige Zehntelgrade ausmachen, obwohl die Bildung eines Kristallisationszentrums ein zufälliges Ereignis ist, und daher eine stärkere Streuung zu erwarten gewesen wäre.

Die Temperatur des Kristallisationsbeginnes ist von der Abkühlungsgeschwindigkeit in weiten Grenzen unabhängig. Durch sehr plötzliches Abkühlen (Abschrecken) wird indessen die Entstehung

¹⁾ G. TAMMANN u. A. BÜCHNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1935), 12.

eines Eiskeimes begünstigt. So tritt z. B. bei dem Röhrchen 1 beim Abschrecken von $+20^{\circ}$ auf $-12,0^{\circ}$ Kristallisation in 5 Versuchen bereits nach $12,0 \pm 0,8$ Sekunden, bei dem Röhrchen 3 nach $7,3 \pm 0,4$ Sekunden ein. Bei der langsamen Abkühlung befanden sich diese beiden Röhrchen dagegen 16 bzw. 9 Minuten bei Temperaturen bis zu mehreren Graden unterhalb -12° , ehe die Kristallisation eintrat. — Auch bei diesen Versuchen zeigte sich eine unerwartet gute Reproduzierbarkeit.

Die Unterkühlungsfähigkeit des schweren Wassers ist etwas geringer als die des gewöhnlichen. Weiter zeigt es eine noch geringere Abhängigkeit des Kristallisationsbeginnes von der Abkühlungsgeschwindigkeit als gewöhnliches Wasser.

2. Der Einfluß von Fremdkörpern auf die Unterkühlungsfähigkeit des Wassers

Die Beobachtung der Unterkühlungsfähigkeit des Wassers, die für die verschiedenen Röhrchen sehr verschiedene, aber für jedes einzelne Röhrchen gut reproduzierbare Werte ergab, ließ es als naheliegend erscheinen, daß die Schwankungen auf den Einfluß von Fremdkörpern zurückgehen, zumal die Versuche zeigten, daß in der Regel die Kristallisation an denselben Stellen der Röhrchen einsetzte.

Es ist bekannt, daß gelöste Fremdstoffe einen starken Einfluß auf die Zahl der unter sonst gleichen Bedingungen entstehenden Kristallisationszentren haben. Aber auch unlösliche Fremdkörper, wie Gesteinspulver und Metalldrähte, beeinflussen diese Zahl¹⁾; dabei konnte jedoch keine bevorzugte Bildung von Kristallisationszentren unmittelbar an den festen Fremdkörpern beobachtet werden. Versuche von J. MEYER und W. PFAFF²⁾ zeigten ferner, daß bei Stoffen mit kleinen Keimzahlen (wie Thymol, Salol, Benzophenon u. a.) durch Filtration die Zahl der Kristallisationszentren sehr erheblich verkleinert werden kann.

Die bisherigen Versuche sind an Substanzen mit niedrigen Kristallisationsgeschwindigkeiten angestellt worden. Wasser ist seiner hohen Kristallisationsgeschwindigkeit wegen bisher noch nicht in dieser Hinsicht studiert. Daher wurde der Einfluß von Eisen-drähten und von Pulvern aus Quarzkristall, Quarzglas und Korund,

¹⁾ G. TAMMANN, Z. phys. Chem. **25** (1898), 456; P. OTHMER, Z. anorg. Chem. **91** (1915), 241.

²⁾ J. MEYER u. W. PFAFF, Z. anorg. u. allg. Chem. **217** (1934), 257.

und zwar in je 5 Röhrchen, untersucht. Bei den Versuchen mit den Eisendrähten (Tabelle 2) wurde zunächst die Temperatur des Kristallisationsbeginnes mit reinem Wasser bestimmt. Dann wurden in das

Tabelle 2

Röhrchen	Reines Wasser in ° C	Mit Eisen in ° C	Streuung in ° C	Zahl der Be- stimmungen	Nach Ent- fernen der Drähte in ° C
5	18,1	11,5	—	1	13,4
6	19,3	8,9	$\pm 0,2$	3	16,8
7	18,3	11,4	0,3	2	18,4
8	12,0	7,7	0,2	2	15,1
9	13,0	8,5	0,1	2	14,8
Mittel	16,1	9,6			15,7

Wasser 0,2 mm starke und 5 cm lange Drähte aus Elektrolyteisen, die vorher mit Wasser und Alkohol gereinigt worden waren, eingeführt und wieder die Temperatur des Beginnes der spontanen Kristallisation beobachtet. Schließlich wurden die Drähte wieder entfernt und die Temperatur der Bildung des ersten Keimes abermals ermittelt. Man sieht, daß Eisendraht die Temperatur des Beginnes der Eisbildung stark erhöht, also die Zahl der Kristallisationszentren vergrößert. Nach Entfernen der Drähte steigt die Unterkühlungsfähigkeit wieder stark an, im Gegensatz zu Piperonal, wo die Kernzahl nach den Versuchen von P. OTHMER¹⁾ auch nach Entfernen der Drähte erhöht blieb.

Den Einfluß von Quarzkristall-, Quarzglas- und Korundpulver auf die Unterkühlungsfähigkeit zeigt Tabelle 3. Beide Quarzpulver

Tabelle 3

Röhrchen	Reines Wasser in ° C	Kristallquarz- pulver in ° C	Quarzglaspulver in ° C	Korundpulver in ° C
10	20,0	10,3	9,0	18,5
11	18,1	8,8	13,5	18,7
12	18,9	12,5	11,9	19,9
13	15,4	10,1	11,0	19,4
14	15,8	9,1	9,9	13,6
Mittel	17,6	10,2	11,2	18,0

bewirken eine starke Erhöhung der Kernzahl, während ein Zusatz von Korundpulver ohne Wirkung ist.

¹⁾ P. OTHMER, l. c.

Auch der Gehalt an gelöster Luft ist von Einfluß auf die Unterkühlungsfähigkeit des Wassers. Lufthaltiges Wasser kristallisiert im Durchschnitt bei etwa 2° höherer Temperatur als ausgekochtes Wasser.

Die Ergebnisse dieser Versuche machen es wahrscheinlich, daß die beobachtete spontane Kristallisation wohl in der Regel durch Fremdkörper bewirkt worden ist. Daher müßte sich das Wasser nach Entfernen dieser Fremdkörper auch noch tiefer als bis zu der wiederholt beobachteten tiefsten Temperatur von -20° unterkühlen lassen. Die größte bisher überhaupt beobachtete Unterkühlung beträgt $21,5^{\circ 1)$.

II. Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des Eises in wäßrigen Lösungen

1. Die Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit erfolgte in U-Rohren mit einem inneren Durchmesser von 1,2 mm und einer Wandstärke von 0,5 mm. Das Temperaturbad bestand aus Alkohol, der sich in einem durchsichtigen Dewargefäß befand und durch Trockeneis gekühlt wurde. Ein Spiralrührer bewirkte gleichmäßige Temperaturverteilung im Bade. Die Auslösung der Kristallisation erfolgte durch Impfen mit Eis. Ihr Fortschreiten wurde zwischen je zwei in einem Abstand von 80 mm an beiden Schenkeln angebrachten Marken abgestoppt; die Meßstrecke war also stets geradlinig. Die Zeitmessung erfolgte bei den geringeren Geschwindigkeiten mittels einer 0,2-Sekundenuhr, bei den Geschwindigkeiten von mehr als 1000 mm in der Minute mittels einer 0,02-Sekundenstoppuhr. Es wurde die Zeit festgestellt, welche die Kristallisationsgrenze zum Durchlaufen der Strecke von der einen zur anderen Marke aufwärts und abwärts brauchte. Bei sehr geringen Kristallisationsgeschwindigkeiten von einigen Millimetern in der Minute und weniger wurde das U-Rohr auf einem Glasmaßstab befestigt und an diesem das Fortschreiten der Kristallisation beobachtet. Die Badtemperatur wurde während der Messungen auf etwa $\pm 0,05^{\circ}$ konstant gehalten. Die Impfung erfolgte, nachdem sich die U-Rohre mindestens 3 Minuten auf der Versuchstemperatur befanden. Die Röhren wurden, um ein Zerplatzen derselben zu vermeiden, aus dem Bade entfernt, bevor die letzten Reste kristallisiert waren.

2. Das sich ausscheidende Eis kristallisierte in Form wohlausgebildeter Federn. Das Hauptwachstum erfolgte in Richtung der

¹⁾ A. T. LILIENTHAL, Wiadomości Instytutu Metalurgji i Metaloznawstwa 1934, 26.

Federkiele. Daher fallen die Richtungen der Federkiele und der Rohrachse gewöhnlich zusammen. Die Struktur der Federn ist besonders an der Kristallisationsgrenze, die von einer oder einigen Federspitzen gebildet wird, gut zu erkennen. Die Fig. 1 zeigt das Aussehen einer solchen Federspitze. Von dem Kiel gehen unter einem Winkel von 60° Fiedern ab, die ihrerseits ebenfalls gefiedert sind. Die Dicke des Federkieses und der Fiedern ist je nach der Konzentration der Lösung und der Unterkühlung sehr verschieden. Bei geringer Unterkühlung entstehen dünne, kaum erkennbare Gebilde. Bei größeren Unterkühlungen ist die Dicke der Fiedern oft so groß, daß sie zusammenstoßen, und daß daher Einzelheiten nicht mehr zu erkennen sind. Die Kristallisationsfront besteht dann aus einer oder mehreren Eisnasen, die aber stets die charakteristischen Umrisse der Federspitzen mit einem Winkel von etwa 60° an der



Fig. 1. Eisfeder

Spitze zeigen. Bei reinem Wasser wurden Dicken der Federkiele bis zu etwa 0,5 mm beobachtet. Die mikroskopische Ausmessung einzelner Federn, die mit geringer Kristallisationsgeschwindigkeit aus einer 50%igen Glycerinlösung kristallisierten, ergab eine Dicke von etwa 0,02 mm für die Kiele und von etwa 0,005 mm für die Kiele der Fiedern; die feinsten Fiederästchen waren etwa 0,001 mm dick. Die Ebene der Federn liegt in der hexagonalen Basis des Eises, die Federn entsprechen also einem der sechs Strahlen der Schneeflocken¹⁾. In reinem Wasser wurden bei geringen Unterkühlungen zuweilen starke Abweichungen der Richtung der Federkiele von der der Rohrachse beobachtet, die eine starke Herabsetzung der Kristallisationsgeschwindigkeit zur Folge hatten²⁾. In verdünnten Rohrzuckerlösungen trat bisweilen ein Umbiegen des Federkieses und der Fiedern mit einem Krümmungsradius von einigen zehntel Millimetern auf, womit gleichfalls eine Verkleinerung der Kristallisationsgeschwindigkeit verbunden war. Hieraus sind wohl auch zum Teil die Unterschiede in den Literaturwerten für die Kristallisationsgeschwindigkeit des Eises aus reinem Wasser zu erklären, die bisher auf die verschiedenen Versuchsbedingungen (Rohrdurchmesser, Wandstärke der Rohre) zurückgeführt wurden. So fand z. B. LILIENTHAL³⁾, der

¹⁾ G. TAMMANN u. K. L. DREYER, Naturwiss. 22 (1934), 613.

²⁾ G. TAMMANN u. A. BÜCHNER, l. c.

³⁾ A. T. LILIENTHAL, l. c.

seine Messungen unter fast den gleichen Bedingungen wie wir ausführte, um etwa 7 % kleinere Werte als wir, weil seine Röhren zur Erzielung einer längeren Meßstrecke dreimal gebogen waren.

3. Die Fig. 2—4 zeigen die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit des Eises aus verschiedenen Lösungen in Abhängigkeit von der Unterkühlung. Die in den Figuren angegebenen Zahlen

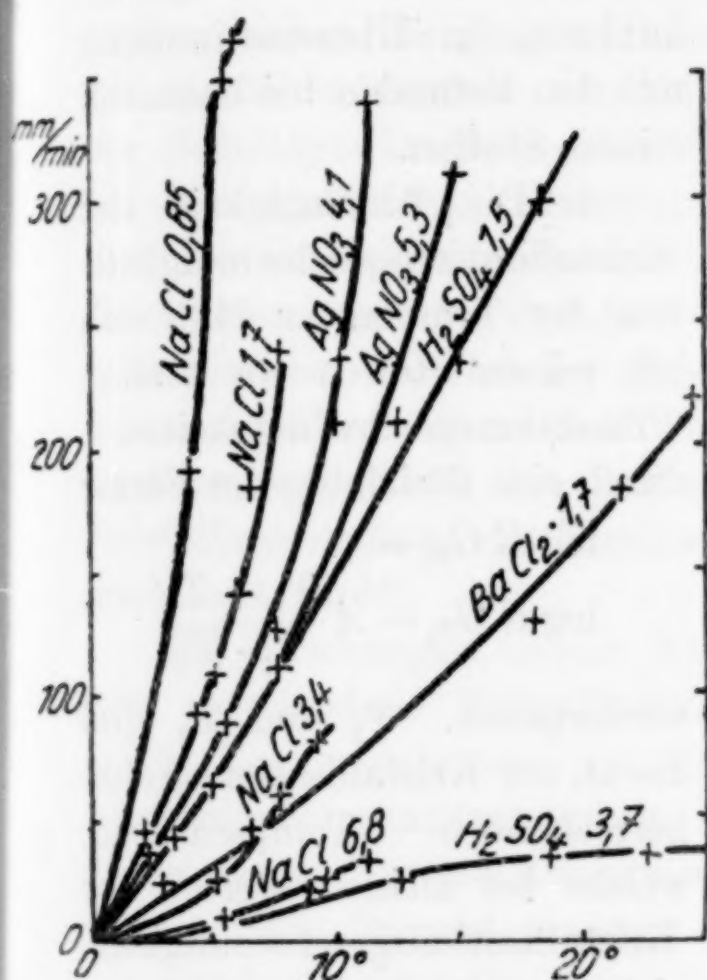


Fig. 2. Kristallisationsgeschwindigkeit mm/Min. in Abhängigkeit von der Unterkühlung

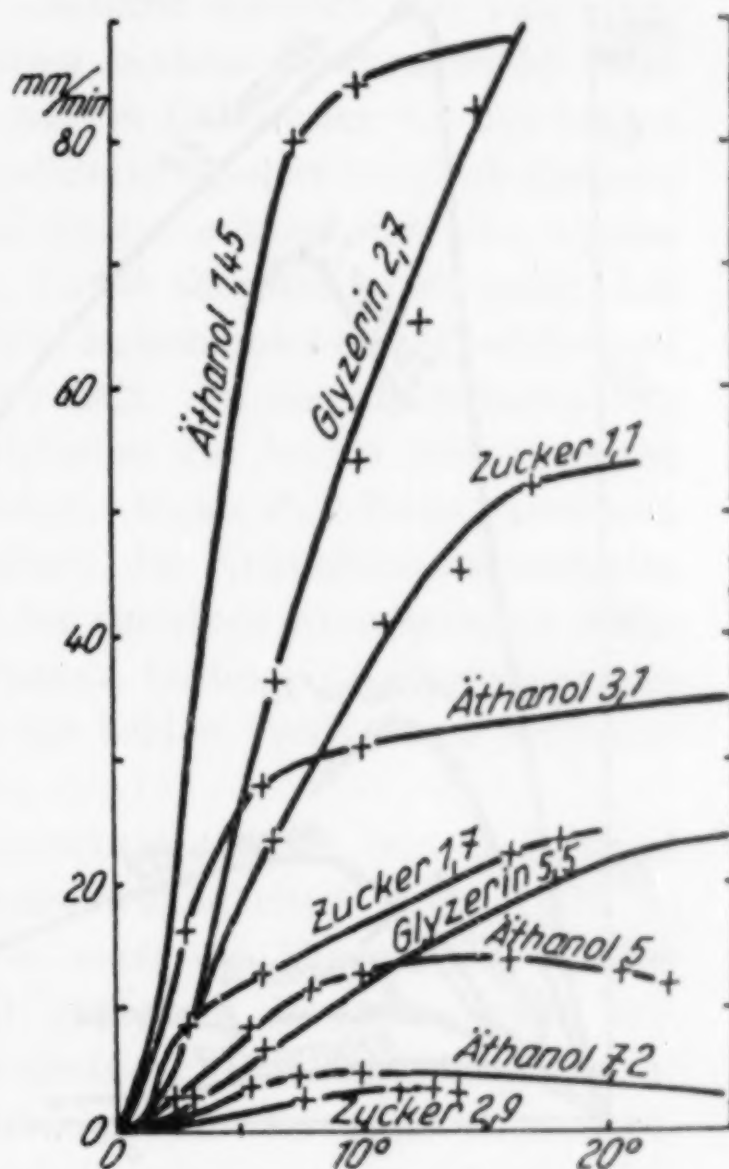


Fig. 3. Kristallisationsgeschwindigkeit in mm/Min. in Abhängigkeit von der Unterkühlung

sind die in 1000 g Wasser gelösten Molzahlen. Die Kristallisationsgeschwindigkeit wurde in der Regel so weit verfolgt, wie es das spontane Kristallisationsvermögen gestattete. Die durch die Zusätze bewirkte Erniedrigung der Kristallisationsgeschwindigkeit ist bei gleicher Molkonzentration für die verschiedenen Stoffe sehr verschieden. Das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial reicht indessen noch nicht aus, um die Ursachen dieses unterschiedlichen Einflusses aufzuklären. Besonders stark ist die Erniedrigung der Kristallisationsgeschwindigkeit des Eises durch Rohrzucker. Dieser

übertrifft die anderen Substanzen hinsichtlich seines Molekulargewichtes weit und hat daher eine besonders kleine Diffusionsgeschwindigkeit, wodurch wohl der starke Einfluß zu erklären ist.

Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit war nur zu erreichen, wenn sie unter 100 mm in der Minute lag. Bei kleinen Werten der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit, unter etwa 15 mm in

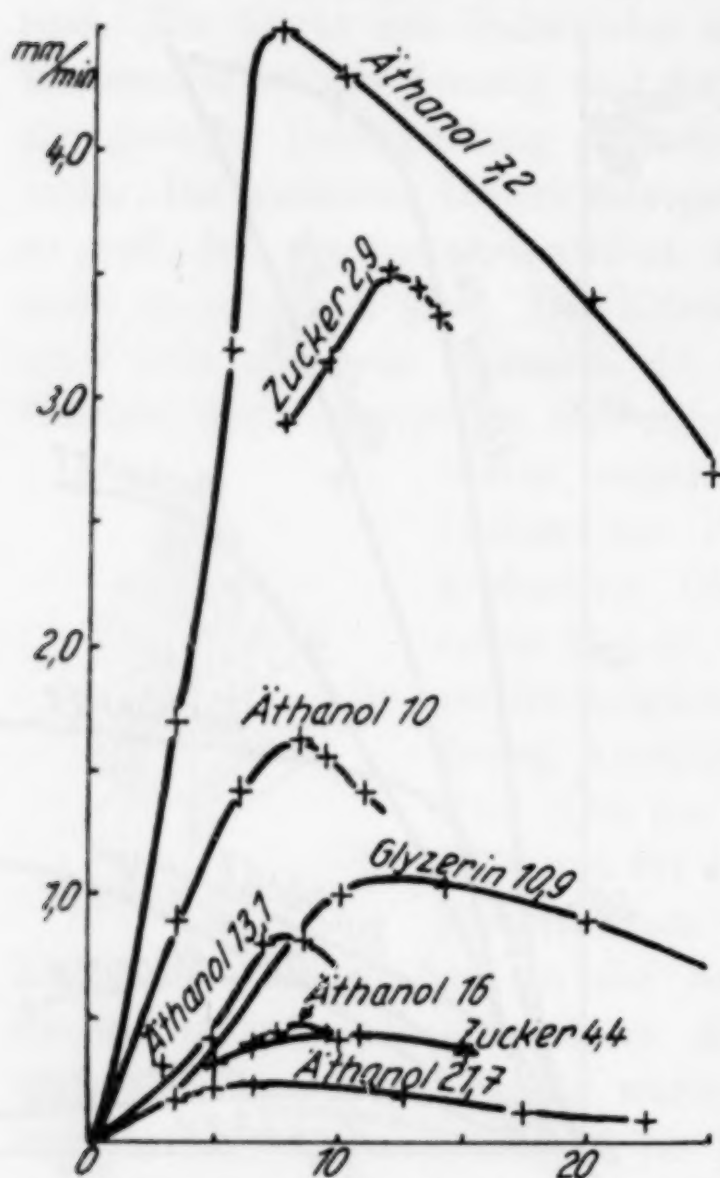


Fig. 4. Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Unterkühlung

der Minute, treten ausgeprägte Maxima der Kristallisationsgeschwindigkeit auf. Diese liegen hier zwischen 7 und 13° Unterkühlung, in Übereinstimmung mit den Befunden bei chemisch reinen Stoffen.

4. Die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur läßt sich bei reinen Stoffen wie andere Reaktionsgeschwindigkeiten durch eine Gleichung der Form:

$$\log K G_{T_1} = \log K G_{T_2} - A \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}$$

wiedergeben. T_1 und T_2 sind die an der Kristallisationsgrenze herrschenden Temperaturen, welche bei kleinen Werten der Kristallisationsgeschwindigkeit nicht von den Badtemperaturen verschieden sind. Wollte man diese Formel auch auf die Temperaturabhängigkeit der Kri-

stallisationsgeschwindigkeit von Lösungen anwenden, so ist zu berücksichtigen, daß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit nicht nur die Temperatur an der Kristallisationsgrenze, die Gleichgewichtstemperatur, von Einfluß ist, sondern auch die Diffusionsgeschwindigkeit des gelösten Stoffes. Diese nimmt aber mit sinkender Temperatur außerordentlich stark ab, wodurch die Kristallisationsgeschwindigkeit verkleinert wird. Aus diesem Grunde versagt wohl die Formel für große Konzentrations- und Temperaturintervalle, für kleine gibt sie aber einen Anschluß an die Beobachtungen; der Logarithmus der

Kristallisationsgeschwindigkeit ist eine lineare Funktion der Konzentration oder der Temperatur an der Kristallisationsgrenze.

Durch Zusatz von Fremdstoffen wird in der Regel der Schmelzpunkt erniedrigt. Dasselbe gilt auch bei gleichen Unterkühlungen für die Kristallisationsgeschwindigkeit der Kristalle des Lösungsmittels, wenn auch diese Erniedrigung sehr viel größer ist und sich nach anderen Gesetzen vollzieht. Dadurch entsteht aber eine Analogie beider Erniedrigungen. In einer binären Mischungsreihe sinkt die Kristallisationsgeschwindigkeit mit der Entfernung von den beiden Komponenten ab; die beiden Kristallisationsgeschwindigkeit-Konzentrationskurven für gleiche Unterkühlungen müssen sich also, ebenso wie die Schmelzkurven, schneiden. Es ist aber nicht notwendig, daß der Schnittpunkt der beiden Kristallisationsgeschwindigkeitskurven bei der eutektischen Konzentration liegt. In diesem Schnittpunkt sind die Kristallisationsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten gleich, wenn jede für sich kristallisiert. Wenn aber beide zusammen kristallisieren, so wird im allgemeinen die Kristallisationsgeschwindigkeit im Vergleich zu dem Wert der einzelnen Komponenten etwas wachsen, weil durch das Vorhandensein beider Kristallarten an der Kristallisationsfront die Trennung der beiden Stoffe durch Diffusion erleichtert wird¹⁾.

Bei Mischungen zweier Komponenten, die in reinem Zustand sehr verschiedene Kristallisationsgeschwindigkeiten haben, gibt es daher Konzentrationen, aus denen auch die Komponente großer Kristallisationsgeschwindigkeit mit geringerer Geschwindigkeit kristallisiert, als die reine Komponente niedriger Kristallisationsgeschwindigkeit. Als Beispiel wurden Glyzerin-Wasserlösungen untersucht. Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit des reinen Glycerins beträgt etwa 0,1 mm in der Minute²⁾. Aus einer Lösung mit 60% Glyzerin kristallisiert das Eis mit einer maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit von 0,093 mm in der Minute. Die Kristallisationsgeschwindigkeit sowohl des Eises wie des Glycerins aus 67%igen und 85%igen Lösungen ist aber mindestens zehnmal kleiner.

5. Die Größe der Kristallisationsgeschwindigkeit ist von Bedeutung für die Beurteilung der Frage, ob sich eine Lösung durch schnelles Abkühlen in den glasartigen Zustand überführen läßt. Durch Abschrecken in flüssiger Luft ließen sich kleine Mengen (etwa 0,1 cm³) eutektischer Lösungen von KOH, NaOH, HCl und CaCl₂,

¹⁾ G. TAMMANN u. A. BOTSCHWAR, Z. anorg. u. allg. Chem. 157 (1926), 27.

²⁾ G. TAMMANN u. E. JENCKEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 193 (1930), 76.

deren maximale Kristallisationsgeschwindigkeit niedriger als etwa 20 mm in der Minute liegt, glasartig erhalten.

6. Zusätze von gelösten Fremdstoffen erniedrigen in den bisher untersuchten Konzentrationen die Kristallisationsgeschwindigkeit des

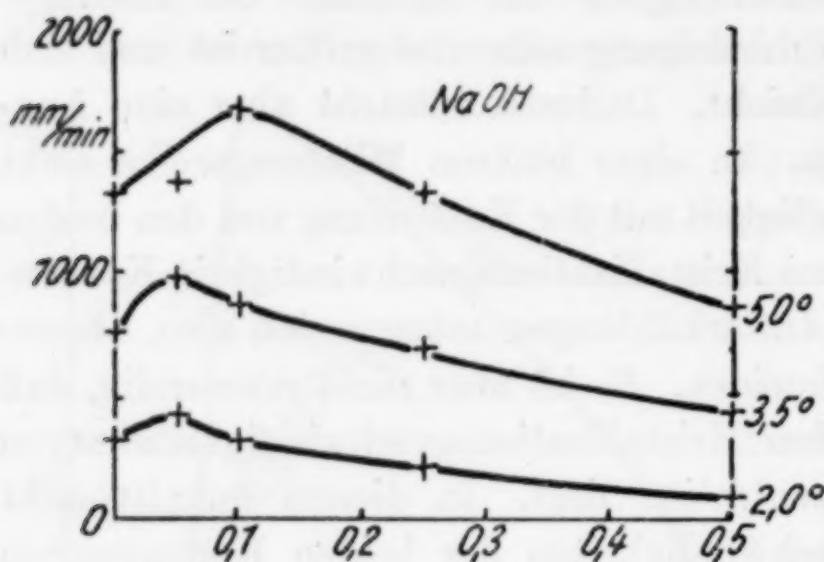


Fig. 5

Eises. Untersucht man jedoch den Einfluß geringer Mengen von Gelöstem (etwa unter 0,01 Mol pro Liter), so zeigt sich, daß ein kleiner Zusatz nicht erniedrigend, sondern im Gegenteil erhöhend auf die Kristallisationsgeschwindigkeit des Eises einwirkt. Auf den Kurven, welche bei gleichen Unter-

kühlungen die Kristallisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration wiedergeben, finden sich daher ausgeprägte Maxima. In den Fig. 5—8 sind diese Kurven für Lösungen von NaOH, HCl, NaCl und Rohrzucker wiedergegeben. An den Kurven sind die betreffenden Unterkühlungen ver-

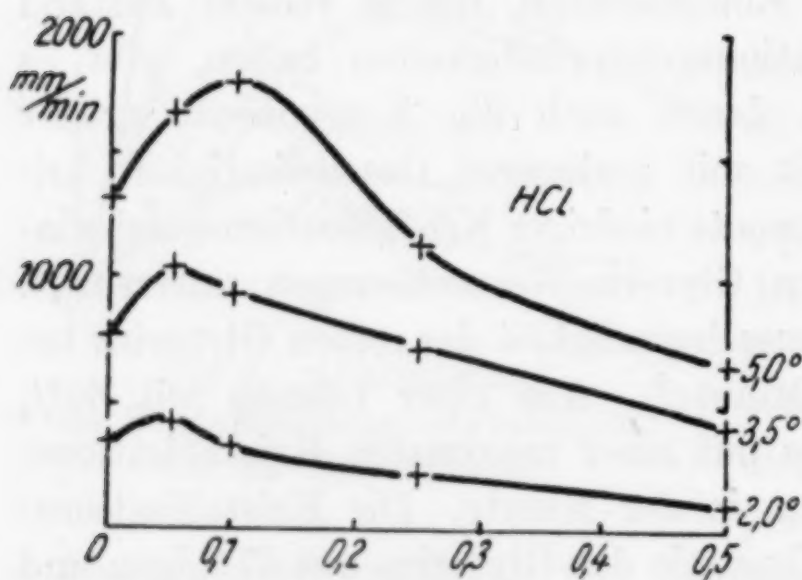


Fig. 6

zeichnet. Das Anwachsen der Kristallisationsgeschwindigkeit des Eises bei den ersten Zusätzen zum Wasser kann man in folgender Weise deuten. Durch die Eisbildung wird die Konzentration der eisbildenden Molekülart im Wasser verkleinert; durch Zusätze wird die Umwandlung der anderen Molekülarten in die eisbildende beschleunigt. An der Kristallisationsgrenze herrscht daher in verdünnten Lösungen eine etwas höhere Konzentration der eisbildenden Molekülart als in reinem Wasser, wodurch die Kristallisationsgeschwindigkeit zunimmt. Bei größeren Zusätzen überwiegt jedoch die durch die Erniedrigung der Gleichgewichtstemperatur bewirkte Herabsetzung der Kristalli-

zation.

sationsgeschwindigkeit. Mit wachsender Unterkühlung wird das Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit deutlicher. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der Moleküle des Wassers in die eisbildende Art nimmt mit sinkender Temperatur ab und daher kann die be-

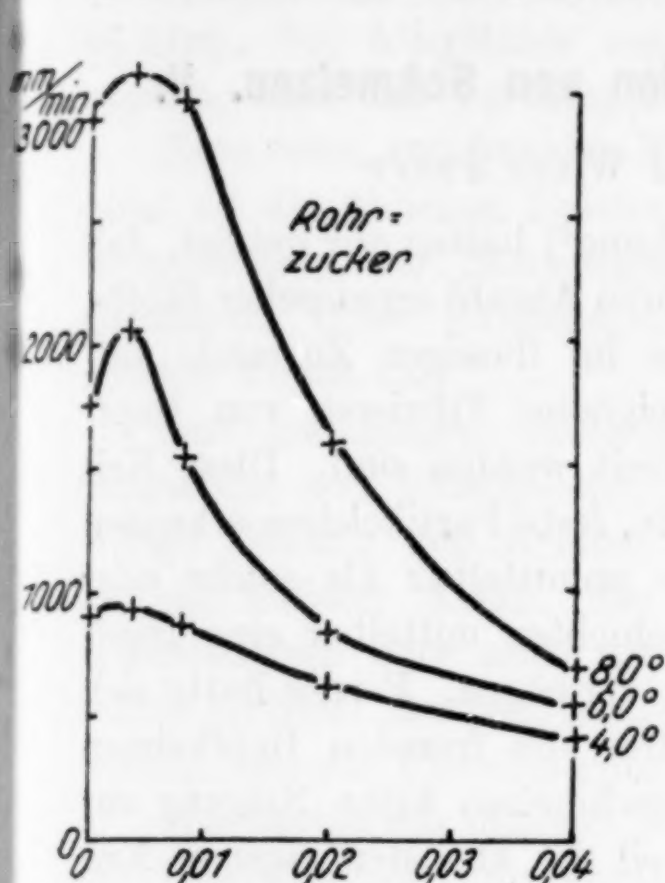


Fig. 7

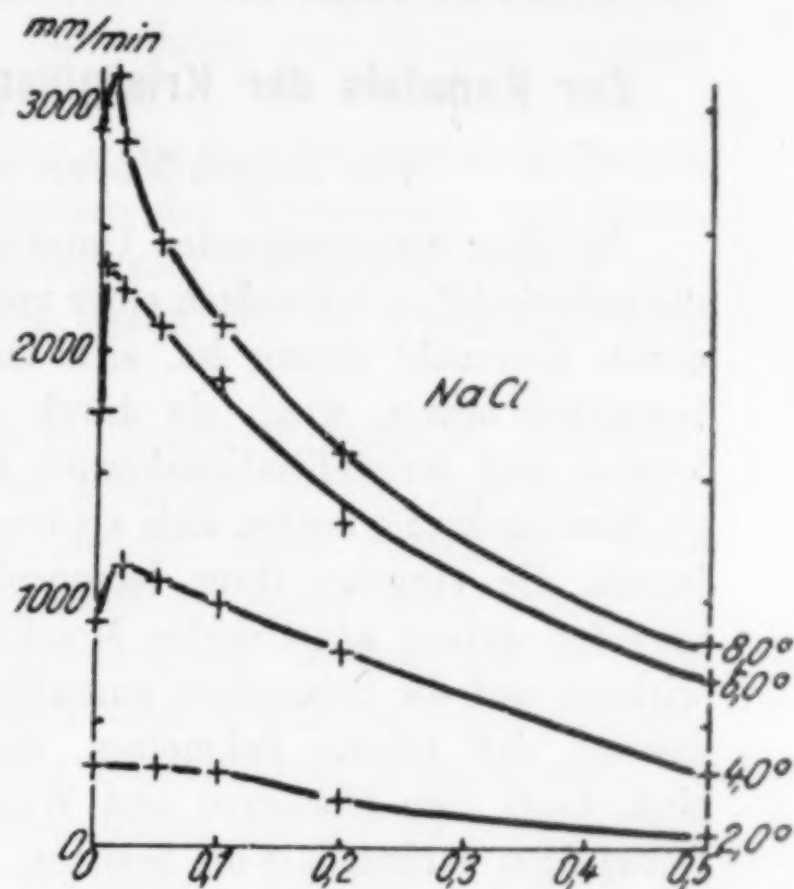


Fig. 8

schleunigende Wirkung der Zusätze deutlicher zum Ausdruck kommen. Beim NaCl-Zusatz ist der erhöhende Einfluß kleiner als bei HCl- und NaOH-Zusätzen; daher ist das Maximum zu kleineren NaCl-Konzentrationen verschoben. Noch stärker ist diese Verschiebung beim Rohrzucker.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Februar 1935.

Zur Kenntnis der Kristallisation von Schmelzen. II.

Von JULIUS MEYER und WILLY PFAFF

In einer vorhergehenden Untersuchung¹⁾ hatten wir gezeigt, daß die unterkühlten Schmelzen einer größeren Anzahl organischer Stoffe, deren Keimzahl gering ist, sich lange im flüssigen Zustande aufbewahren lassen, wenn sie durch geeignetes Filtrieren von Impfkeimen und Kristallisationskernen befreit worden sind. Diese Kristallisationskeime hatten sich als fremde, feste Partikelchen erkennen lassen, die vermöge ihrer Isomorphie unmittelbar als solche oder vermöge darauf adsorbierter Molekülschichten mittelbar eine Impfwirkung auf die Schmelzen auszuüben vermögen. Ferner hatte sich gezeigt, daß reinste Schmelzen, die frei von fremden Impfkeimen sind, nach dem Erstarren und Wiederschmelzen keine Neigung zur freiwilligen Kristallisation besitzen, weil die kleinsten eigenen Kristallpartikelchen oberhalb des Schmelzpunktes vollständig flüssig werden und verschwinden²⁾.

Einphasige, flüssige Systeme, die völlig frei von festen Keimen sind, bleiben beständig und haben keine Neigung und Veranlassung, freiwillig in den festen Zustand überzugehen. Daß eine reine Flüssigkeit bei Abwesenheit von Spuren einer gasförmigen Phase und des Dampfes auch keine Neigung besitzt, zu verdampfen, konnte JULIUS MEYER³⁾ bereits früher zeigen, als es ihm gelang, z. B. reinstes flüssiges Wasser nach Ausschaltung der gasförmigen Phase bei verschwindend kleinen Drucken bis auf 220° zu erhitzen. Auch andere reine, gasfreie Flüssigkeiten konnten unter gleichen Bedingungen bei sehr geringen Drucken weit über ihren Siedepunkt erhitzt werden ohne zu verdampfen oder zu sieden, so Benzol auf 168°, Äthylalkohol auf 155°, Äthyläther auf 115° usw. Ferner konnte JULIUS MEYER⁴⁾ bei Flüssigkeiten in Abwesenheit ihres Dampfes

¹⁾ JULIUS MEYER u. WILLY PFAFF, Z. anorg. u. allg. Chem. **217** (1934), 257.

²⁾ Vgl. dazu z. B. K. SCHAUM, Z. angew. Chem. **47** (1934), 110.

³⁾ JULIUS MEYER, Nernst-Festschrift 1912, 295 (Halle-Knapp); Z. Elektrochem. **18** (1912), 709.

⁴⁾ JULIUS MEYER, Zur Kenntnis des negativen Druckes (Abhandlung der Bunsen-Gesellschaft), Halle 1911.

den Druck so weit erniedrigen, daß er schließlich in einen erheblichen Zug überging, ohne daß die Flüssigkeit Dampf lieferte. So blieb Wasser bei Zimmertemperatur selbst bei einem Zug von 30 Atm. flüssig; bei Äthylalkohol konnte ein negativer Druck von 36 Atm., bei Äthyläther sogar ein solcher von 72 Atm. erreicht werden, ohne daß Verdampfung eintrat.

Eine reine, von fremden Phasen völlig freie Flüssigkeit ist danach nicht an die üblichen Existenzgrenzen der Erstarrungs- und Siedetemperaturen, der Sättigungsgrenzen und Löslichkeitsgrenzen usw. gebunden. Diese Existenzgrenzen treten erst in Gegenwart einer zweiten Phase auf.

Aus der langen Beständigkeit derartiger reinsten, keimfreier Schmelzen und Flüssigkeiten geht zweifellos hervor, daß eine freiwillige Bildung von Keimen im Inneren nicht stattfindet. Stets ist ein äußerer Anlaß, das Hinzutreten einer, wenn auch nur mikroskopisch oder auch ultramikroskopisch kleinen, festen, nicht immer stofflich gleichen, gelegentlich auch wesensfremden Phase notwendig, um die Übersättigung oder Unterkühlung aufzuheben.

Wir hatten aus unseren Beobachtungen den Schluß gezogen, daß die Kristallisation unterkühlter Schmelzen, insbesondere auch bei polymorphen Stoffen nicht freiwillig und spontan geschieht, sondern auf äußere Anlässe zurückzuführen ist. Die Form der auftretenden Kristalle steht also in keinem unmittelbaren Zusammenhange mit der inneren Beschaffenheit der Schmelze. Insbesondere sind die makroskopischen Kristalle nicht schon vorher in dieser Schmelze zu mindestens in Spuren vorhanden. Die Kristallform der auftretenden festen Phase hängt bei polymorphen Stoffen nicht von der flüssigen Schmelze, sondern von der Beschaffenheit des auslösenden, festen Kristallkeims ab. Da die unterkühlten reinen Schmelzen bei Abwesenheit fester Keime keine Neigung zur freiwilligen Kristallisation haben, so braucht beim Erstarren durchaus nicht immer zuerst die energiereichste, unbeständigste Kristallform aufzutreten.

Da derartige Untersuchungen über das Auftreten der verschiedenen Formen gerade bei der Alloximsäure zur Entscheidung der Frage herangezogen worden sind, ob hier Polymorphie oder Isomerie vorliegt, so haben wir unser Verfahren auch auf diesen Stoff ausgedehnt und haben auch einige Abkömmlinge des Chalkons herangezogen, die nach den umfassenden Untersuchungen von WEYGAND¹⁾

¹⁾ C. WEYGAND u. A. MATTHES, Lieb. Ann. 449 (1926), 29; Ber. 62 (1929), 562, 2603.

in bezug auf Vielgestaltigkeit der festen Formen den Zimtsäuren an die Seite zu stellen sind.

Die untersuchten Stoffe haben wir synthetisch hergestellt, und zwar die Allozimtsäure nach dem Verfahren von PAAL durch Reduktion von Phenylpropionsäure, wie es hier im Institute schon seit vielen Jahren angewendet wird und wie es jüngst noch z. B. von J. MANTA¹⁾ ausführlich beschrieben wird. Auch wir konnten die Beobachtungen von WEYGAND²⁾ und von MANTA bestätigen, daß die Allozimtsäureprodukte, die synthetisch dargestellt worden waren, fast niemals den Schmelzpunkt 68° aufwiesen. Diese beständigsten Modifikationen konnten wir nur durch Animpfen erhalten. Beim Umkristallisieren der Allozimtsäure aus heißem Wasser, wie es JULIUS MEYER³⁾ vorgeschlagen hatte, fiel die unbeständigste Säure vom Schmelzpunkt 42° aus. Mit dieser frischen Säure wurden die ersten Versuche zunächst ohne Filtration durchgeführt. Es ergab sich, daß sämtliche Schmelzen dieser synthetischen Allozimtsäure beim Abkühlen auf 20° an der Luft erstarrten und stets die 42°-Säure ergaben. Nach einigen Tagen lagerte sich diese Säure in die 58°-Säure um.

Wurde diese Allozimtsäureschmelze durch die Glasfritte F 5 filtriert, so trat keine Kristallisation der Schmelze ein, in voller Übereinstimmung mit den Versuchen an Salol, Benzophenon usw., wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1
Allozimtsäure, Schmelzpunkt 42°

Vers. Nr.	Filter	Schmelz- temp. in °C	Unter- kühlt auf °C	Zeit in Sek.	Filtration bei	Verhalten bei	
						Zimmer- temp.	0°
1	5	60	35	15	39	flüssig	flüssig
2	5	55	30	10	40	„	„
3	5	60	38	20	40	„	„
4	3	50	35	15	39	„	„
5	5	55	37	20	40	„	„
6	5	50	32	15	39	„	„
7	5	52	35	20	38	„	„
8	5	55	37	15	39	„	„
9	5	53	37	20	38	„	„
10	5	50	35	15	39	„	„

¹⁾ J. MANTA, Bull. Soc. chim. 53 (1933), 1280.

²⁾ C. WEYGAND u. H. BAUMGÄRTEL, Ber. 65 (1932), 693.

³⁾ JULIUS MEYER, Z. Elektrochem. 17 (1911), 978.

Die verwendete Apparatur ist bereits früher¹⁾ genau beschrieben worden. Es wurde z. B. bei Versuch Nr. 10 eine Probe der Alloximsäure bei 50° geschmolzen, dann zur Vergrößerung der Impfkeime 15 Sekunden lang auf 35° abgekühlt, darauf bei 39° durch das Glasfrittenfilter Nr. 5 hindurchgesaugt und eingeschmolzen. Die klare Schmelze blieb sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 0° unverändert lange flüssig und ist selbst heute nach fast 1 Jahre unverändert geblieben.

Es wurde darauf verzichtet, mit der 42°-Säure auch Versuchsreihen mit den Filtern F 3 und F 4 durchzuführen, da bereits aus den Vorversuchen hervorging, daß mit diesen Filtern keine keimfreien Schmelzen zu erhalten waren. Die durch Filtration erhaltenen reinen Schmelzen der 42°-Säure stehen zu den festen Ausgangsprodukten in keiner kristallinen Beziehung mehr. Durch Beobachtungen von LIEBERMANN²⁾, von BILMANN und KLIT³⁾ ist bekannt, daß die in der Luft befindlichen Keime der höher schmelzenden Formen der Alloximsäure derartig impfend wirken können, daß nicht nur die Schmelze, sondern auch die feste 42°-Säure in die 58°- und schließlich in die 68°-Säure umgewandelt wird. Um die Impfwirkung aus der Luft auszuschließen, wurden die Röhrchen, in denen die 42°-Säure eingeschmolzen war, in einem Raume, in dem bis dahin nie mit Alloximsäure gearbeitet worden war, vorsichtig geöffnet und durch starke Abkühlung zur Kristallisation gebracht. In allen Fällen konnte immer nur die 42°-Säure festgestellt werden.

Nachdem sich in einem Falle die 58°-Säure aus einer Schmelze gebildet hatte, war die Luft auch mit diesen Keimen infiziert und die an offener Luft erstarrenden Schmelzen lieferten jetzt meistens die 58°-Säure. Im Gegensatz dazu wurde aus den filtrierten Schmelzen der 58°-Säure unter Ausschluß der Luft keine Kristallisation erhalten, wie Tabelle 2 beweist.

Auch hier sind die eingeschmolzenen Präparate noch heute flüssig. In einem Falle, bei dem das Filtrieren etwas länger dauerte, erstarrte die Schmelze auf dem Filter zur 58°-Säure, während die filtrierte Schmelze zu gleicher Zeit die 42°-Säure lieferte. Auch diese Tatsache ist ein eindeutiger Beweis, daß irgendwelche Keime in der flüssigen Schmelze nicht vorhanden waren und daß diese je

¹⁾ JULIUS MEYER u. W. PFAFF, Z. anorg. u. allg. Chem. 217 (1934), 260.

²⁾ C. LIEBERMANN u. H. TRUCKSÄSS, Ber. 42 (1909), 4661.

³⁾ E. BILMANN u. A. KLIT, Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Math.-fys. Medd. 12 (1932), Nr. 4.

nach der Art des von außen zutretenden Impfkeimes die eine oder die andere Säure lieferte.

Tabelle 2
Allozimtsäure, Schmelzpunkt 58°

Vers. Nr.	Filter	Schmelz- temp. in °C	Unter- kühlt auf °C	Zeit in Sek.	Filtration bei	Verhalten bei	
						Zeit	0°
1	5	80	45	15	50	flüssig	flüssig
2	5	70	50	15	54	—	—
3	5	75	45	10	50	—	—
4	5	80	48	12	52	—	—
5	5	80	50	10	} Filtration nicht möglich, da Kristallisation eintrat		
6	5	70	40	15			
7	5	65	40	15			
8	5	70	40	10			
9	9	80	40	14	50	flüssig	flüssig
10	5	70	50	15	55	„	„
11	5	70	41	25	52	„	„
12	5	70	40	25	53	„	„

Die 68°-Säure, die sich in diesen Versuchsreihen niemals freiwillig gebildet hatte, erhielten wir durch Animpfen der Schmelze mit einer Spur 68°-Säure, die uns Herr WEYGAND, Leipzig, freundlichst zur Verfügung gestellt hatte.

In gleicher Weise wie die 42°-Säure, haben wir dann auch die 58°- und 68°-Säure geschmolzen und filtriert. Wenn die unfiltrierten Schmelzen dieser Säuren abgekühlt wurden, so lieferten sie die Ausgangssäure beim Kristallisieren zurück, ein Zeichen, daß trotz des Schmelzens noch Spuren des Ausgangsmaterials zurückgeblieben waren. Die Ergebnisse bei den Filtrierversuchen waren dieselben, wie bei der 42°-Säure, so daß auf die Wiedergabe der Tabellen verzichtet werden kann. Es wurden in beiden Reihen filtrierte Schmelzen erhalten, die sich im zugeschmolzenen Röhrchen unbegrenzt lange hielten, von ganz wenigen Ausnahmen abgesehen, bei denen infolge der längeren Filtrierzeit Impfkeime aus der Luft usw. in die Schmelze gekommen waren. Beim Öffnen der Röhrchen erstarrten die Schmelzen sofort, und zwar fast immer zur 42°-Säure, in wenigen Fällen zur 58°-Säure, und zwar immer dann, wenn das Öffnen in einem Raume geschah, in dem vorher mit 58°-Säure gearbeitet worden war.

Aus dem völlig gleichen Verhalten der Schmelzen geht eindeutig hervor, daß sie völlig unabhängig von ihren festen Ausgangssäuren und identisch sind, was schon früher durch Bestimmung der Löslichkeit des elektrischen Leitvermögens und anderer Eigenschaften sehr wahrscheinlich gemacht worden war.

Die filtrierten Schmelzen der 58°- und 68°-Säure lieferten beim Animpfen je nach Wunsch die 42°, die 58°- oder 68°-Säure, auch ein Zeichen, daß sie von völlig gleicher Beschaffenheit sind.

Aus allen diesen Versuchen geht eindeutig hervor, daß

1. die drei festen Allozimtsäuren beim Erwärmen über ihre Schmelzpunkte und beim sorgfältigen Entfernen der Impfkeime durch Filtrieren nach unserem Verfahren Schmelzen liefern, die auch bei tiefen Temperaturen jahrelang beständig und in jeder Beziehung identisch sind. Diese Schmelzen enthalten weder Molekülaggregate noch Submikronen usw. der festen Form, die als Impfkeime dienen können. Wären die drei festen Allozimtsäuren isomer, dann müßten sich ihre Schmelzen auch bei der besten physikalischen Übereinstimmung doch dadurch voneinander unterscheiden, daß in ihnen die isomeren Moleküle des Ausgangsstoffes erhalten bleiben und beim Erstarren die Ausgangsform zurückliefern, was aber bei unseren Schmelzen nicht der Fall ist. Den früheren Untersuchungen, deren Beweiskraft sich auf die Art der Kristallisation der Schmelzen aufbaute, ist damit die Grundlage entzogen;

2. jede dieser Schmelzen unabhängig von ihrer festen Ausgangsform durch geeignetes Animpfen nach Belieben die eine oder die andere der drei festen Allozimtsäuren auskristallisieren läßt. Auch diese Tatsache spricht nicht für Isomerie, die JULIUS MEYER und K. PUKALL¹⁾ auf Grund von Bromierungsversuchen nicht unwahrscheinlich zu sein schien, sondern ganz eindeutig für Polymorphie.

Unsere Ergebnisse stehen im besten Einklang mit den Kristallisationsversuchen von E. BILMANN und A. KLIT, die ebenfalls die Ursache des Kristallisierens in dem Vorhandensein fremder Partikelchen sehen. Auch diese Forscher kommen im Einklang mit den früheren Ansichten BILMANN's zu dem Schluß, daß die drei Allozimtsäuren polymorph sind.

C. WEYGAND hatte seine Ansicht von der Isomerie der Allozimtsäuren noch durch Untersuchungen an Chalkonen zu stützen versucht, weil die Chalkone ähnlich gebaut wie die Zimtsäuren sind. Er konnte auch bei mehreren Chalkonen drei und mehr Formen auffinden, denen er Isomerie zugrunde legte.

Wir haben nach den Angaben WEYGAND's das β -Äthoxychalkon dargestellt²⁾, das wir im Hochvakuum reinigten und das durch Reiben sehr leicht zu schönen weißen Kristallen erstarrte, die nach dem Um-

¹⁾ JULIUS MEYER u. K. PUKALL, Z. phys. Chem. A 145 (1929), 360.

²⁾ C. WEYGAND, Lieb. Ann. 459 (1922), 112; Berl. Ber. 62 (1929), 570.

kristallisieren aus absolutem Alkohol, den Schmelzpunkt 63° besaßen. Dieses Produkt erstarrte nach dem Schmelzen, selbst wenn es 30 Minuten auf 95° erhitzt worden war, beim Abkühlen sofort wieder zu dem Ausgangsstoff. Wenn wir es aber durch Glasfrittenfilter 5 filtrierten, so erhielten wir Schmelzen, die in eingeschmolzenen Röhrchen dauernd flüssig blieben.

Ganz ähnlich verhielt sich das β -Äthoxychalkon vom Schmelzpunkt 74° und vom Schmelzpunkt 78° . Beide Formen erstarrten aus der unfiltrierten Schmelze zu ihrer Ausgangsform zurück. Nach dem Filtrieren aber erhielten wir wiederum klare Schmelzen, die im eingeschmolzenen Rohr noch heute flüssig sind. Beim Öffnen der Röhrchen tritt Kristallisation ein. Aus den Schmelzen kann man, genau wie bei der Allozimtsäure, durch vorsichtiges Animpfen jede der drei Formen erhalten.

Also auch hier sprechen unsere Versuche für Polymorphie.

Auch das β -Methoxychalkon verhielt sich wie die Allozimtsäure und das Äthoxychalkon. Also auch hier liegt keine Isomerie sondern Polymorphie vor.

Zusammenfassung

Durch geeignete Filtrationsversuche der Schmelzen der verschiedenen Formen der Allozimtsäure, des β -Äthoxychalkons und des β -Methoxychalkons wurde der Nachweis erbracht, daß diese Formen nicht isomer, sondern daß sie polymorph sind.

Breslau, Allgemeines Chemisches Institut der Universität und der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1935.

Register für die Bände 220—222

(Bearbeitet von I. Koppel, Berlin)

Autorenregister

- Assarsson, Gunnar, 1935, 222, 321. Calciumaluminate. IV. Eigenschaften des aus Calciumaluminatlösungen kristallisierenden Aluminiumhydroxyds.
- Balz, Günther, 1935, 221, 225. Thermischer Zerfall der Metallborfluorid-Ammoniakate (m. W. Zinser).
- Bandel, G., 1935, 221, 391. Schmelz- und Umwandlungskurven der Eisarten aus schwerem Wasser (m. G. Tammann).
- Bauer, Herbert, 1935, 221, 209. Quantitative Spektralanalyse schwer verdampfbarer Stoffe (Lanthanoxyd) im Lichtbogen.
- Baukloh, W., 1935, 222, 189. Primärreaktion der Metalloxyde mit festem Kohlenstoff (m. R. Durrer).
- Beckert, Johannes, 1935, 222, 240. Löslichkeit von Kupfersulfid in Alkalipoly-sulfidlösungen (m. R. Höltje).
- Benrath, Alfred, 1935, 221, 418. Bedeutung anomaler kristallisierter Mischsysteme für die Bestimmung des Gleichgewichtes in gemischten Salzlösungen (m. H. Schackmann).
- 1935, 221, 423. Mischkristalle in der Vitriolreihe. IV (m. W. Thiemann).
- Benrath, Hanna, 1934, 220, 142. Polytherme $\text{CoCl}_2\text{--H}_2\text{O}$.
- 1934, 220, 145. Polytherme des ternären Systems: $\text{MnCl}_2\text{--(LiCl)}_2\text{--H}_2\text{O}$.
- Berger, T., 1935, 221, 367. Komplexsalze des Brechweinsteins (m. J. V. Dubský).
- Bergstrom, F. W., 1934, 221, 113. Einwirkung von Kaliumamid auf Schwefel in flüssigem Ammoniak.
- Biltz, Wilhelm, 1934, 220, 113. Systematische Verwandtschaftslehre. 61. Bau und Verwendung eines Hochtemperaturkalorimeters mit geschlossenem Reaktionsraum (m. G. Rohlfss und H. U. v. Vogel).
- 1934, 220, 312. Hydrothermalsynthese einiger Carbonate (m. A. Lemke).
- Bodforss, Sven, 1935, 221, 382. Verbindungen von dreiwertigem Vanadin (m. K. J. Karlsson und H. Sjödin).
- Born, H.-J., 1935, 221, 354. Nachweismethode für die Bildung komplexer Blei-alkalihalogenide (m. R. Mumbrauer).
- Botschwar, A. A., 1934, 220, 334. Mechanismus der eutektischen Kristallisation.
- Bräucker, Erwin, 1935, 221, 249. Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in Salzsäure durch β -Naphthochinolin (m. E. Jenckel).
- Braida, Alfred, 1934, 220, 43. JF_5 , JOF_3 und die Möglichkeit der Darstellung niederer Jodfluoride (m. O. Ruff).
- Brauer, Erich, 1934, 220, 73. Strukturhypothesen für die Heteropolyverbindungen. Iso- und Heteropolysäuren (m. A. Rosenheim und E. Materne).
- Brintzinger, H., 1934, 220, 172. Anionengewichte einiger Sulfosalze in wäßriger Lösung (m. H. Osswald).
- 1934, 220, 177. Anionengewichte der komplexen Cyanide in wäßriger Lösung (m. H. Osswald).
- 1934, 221, 21. Sulfatverbindungen (m. H. Osswald).
- 1935, 222, 113. Aufbau und Zusammensetzung der in Wasser gelösten Metallionen. Aquokomplexe und Hydratation der Metallionen (m. Ch. Ratanarat).
- 1935, 222, 312. Komplexe Kobaltionen im gelösten Zustand (m. H. Osswald).
- 1935, 222, 317. Ionen einiger Sauerstoffsäuren im gelösten Zustand (m. Ch. Ratanarat).

- Brown, D. J., 1934, **221**, 173. Kinetik der Oxydation von Salpetrigsäure durch Chlor- und Bromsäure (m. W. G. Lowe).
- Büchner, A., 1935, **222**, 12. Lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des Eises aus gewöhnlichem und schwerem Wasser (m. G. Tammann).
- 1935, **222**, 371. Unterkühlungsfähigkeit des Wassers und lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des Eises in wäßrigen Lösungen (m. G. Tammann).
- Buivaldte, M., 1935, **222**, 279. Reduktion des Ammoniumruthenates (Alkalitetrahalogen-rutheniumverbindungen).
- Deckert, Herbert, 1934, **220**, 49. Borsäuren und borsäure Alkalisalze. VIII. System $B_2O_3-H_2O$ (m. H. Menzel und H. Schulz).
- Deines, O. v., 1934, **220**, 337. Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure in wäßrigen und alkalischen Lösungen und ihre präparative Ausnutzung (m. H. Grassmann).
- Denk, G., 1935, **222**, 41. Salze der hyposchwefligen Säure (m. R. Scholder).
- 1935, **222**, 17. Neue Spaltung des Hyposulfits und Kobaltsulfoxylats (m. R. Scholder).
- 1935, **222**, 48. Zerfall der hyposchwefligen Säure und ihrer Salze (m. R. Scholder).
- Dermer, O. C., 1934, **221**, 83. Einwirkung von Titan-tetrachlorid auf organische Stickstoffverbindungen (m. W. C. Fernelius).
- Ditz, Hugo, 1934, **221**, 33. Gelbfärbung der selenhaltigen Salzsäure (m. F. Ullrich).
- Döring, Theodor, 1934, **221**, 56. Reines, feinpulveriges Vanadium (m. J. Geiler).
- Doetsch, J., 1934, **220**, 199. Pyroelektrische Konzentration zur Spektralbestimmung von Y, La und anderen seltenen Erden in Bleimineralien (m. S. Piña de Rubies).
- 1935, **222**, 107. Bogenspektralanalytisch nachweisbare Elemente in Bleimineralien (m. S. Piña de Rubies).
- Dreyer, K. L., 1934, **221**, 124. Korrosion der gekupferten Stähle (m. G. Tammann).
- Dubský, J. V., 1935, **221**, 367. Komplexsalze des Brechweinsteins (m. T. Berger).
- Dullenkopf, W., 1934, **221**, 161. Tetrafluorid des Zirkons und Hafniums (m. G. v. Hevesy).
- 1934, **221**, 167. Umwandlungsprodukte des Kaliums (m. G. v. Hevesy).
- Durrer, R., 1935, **222**, 189. Primärreaktion der Metalloxyde mit festem Kohlenstoff (m. W. Baukloh).
- Eggers, Hans, 1934, **220**, 273. Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Indium (m. F. Weibke).
- 1935, **222**, 145. Zustandsdiagramm des Systems Silber-Indium (m. F. Weibke).
- Endrédy, A. v., 1935, **222**, 285. Dichten wäßriger Borsäurelösungen und das scheinbare Molekularvolumen von H_3BO_3 in derselben.
- Fernelius, W. C., 1934, **221**, 83. Einwirkung von Titan-tetrachlorid auf organische Stickstoffverbindungen (m. O. C. Dermer).
- 1934, **221**, 187. Metallsalze von Diazoamidobenzol (m. G. W. Watt).
- Fischer, Werner, 1935, **222**, 303. Thermische Eigenschaften von Halogeniden. 9. Schmelz- und Siedepunkte und Polarisierungseffekte bei den Manganiden-Halogeniden (m. R. Gewehr).
- Gairola, Tota Ram, 1934, **220**, 163. Konstitution von Jodsäure und ihren Salzen. I (m. M. R. Nayar).
- Geiler, Johannes, 1934, **221**, 56. Reines, feinpulveriges Vanadium (m. Th. Döring).
- Geilmann, W., 1935, **222**, 56. Analytische Chemie des Rheniums. II. Maßanalytische Bestimmung der Wertigkeit von Rheniumverbindungen (m. Fr. W. Wrigge).
- Gerlach, Walther, 1934, **221**, 103. Spektralanalytische Untersuchungen. XIII. Spektrographische Reinheitsprüfung des neuen primären Radiumstandards (m. E. Riedl).
- Gewehr, Rudolf, 1935, **222**, 303. Thermische Eigenschaften von Halogeniden. 9. Schmelz- und Siedepunkte und Polarisierungseffekte bei den Manganiden-Halogeniden (m. W. Fischer).
- Ghosh, Nripendra Nath, 1934, **220**, 247. Neue Art komplexer Platinverbindungen. Drei- und fünfwertiges Platin. VII (m. P. Ch. Rây).
- Grassmann, H., 1934, **220**, 337. Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure in wäßrigen und alkalischen Lösungen und ihre präparative Ausnutzung (m. O. v. Deines).

- Grassmann, K., 1935, 222, 257. Reduktion von gemischten Oxyden (m. E. J. Kohlmeier).
- Grimm, H. G., 1934, 220, 31. Bemerkungen zu: „Über scheinbare Mischkristalle. I.“ von A. Benrath und H. Schackmann, 218 (1934) 139 (m. G. Wagner).
- Gross, H., 1934, 221, 159. Unterscheidung von Ausscheidungs- und Martensithärtung (m. F. Sauerwald).
- Gruner, Erhard, 1934, 221, 142. Alkali-Aluminium-Silikate. VIII. Hüttigsche Gleichung bei Permutiten.
- Guptachaudhuri, Tarinicharan, 1934, 220, 154. Substituierte Cyano-kobaltiate. Diaquotetracyanokobaltiate (m. P. R. Rây).
- Halla, F., 1934, 221, 18. Zustand des in NaOH-Schmelzen gelösten Natriums (m. H. Tompa).
- Hantzsch, A., 1934, 221, 63. Konstitution der Unterphosphorsäure.
- Haraldsen, Haakon, 1934, 220, 183. Magnetochemische Untersuchungen. X. Mangan-Chalkogenide (m. W. Klemm).
- 1935, 221, 397. Systematische Verwandtschaftslehre. 63. System Rhenium-Phosphor.
- Hedvall, J. Arvid, 1934, 221, 97. Bildungsgeschwindigkeit von Silikaten in pulverförmigen Gemischen (m. G. Schiller).
- Heinrich, Fritz, 1935, 221, 277. Ungesättigte Siliciumhydride (m. R. Schwarz).
- Henkel, Paul, 1934, 220, 180. Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. V. Certetrafluorid (m. W. Klemm).
- 1935, 222, 65. Dampfdrucke der Hexafluoride von Selen und Tellur (m. W. Klemm).
- 1935, 222, 67. Tieftemperaturdichten von WF_6 und OsF_8 ; CF_4 als Sperrflüssigkeit (m. W. Klemm).
- 1935, 222, 70. Magnetochemische Untersuchungen. XII. Magnetisches Verhalten einiger flüchtiger Fluoride (m. W. Klemm).
- 1935, 222, 73. Magnetochemische Untersuchungen. XIII. Fluoride von Kupfer, Nickel und Kobalt (m. W. Klemm).
- Heubaum, Ulrich, 1935, 222, 98. Reaktionsverlauf von Substitutionen an Borhalogeniden. 4. Einwirkung von Halogenwasserstoffen und -alkylen auf Borhalogenide (m. E. Wiberg).
- Hevesy, G. v., 1934, 221, 161. Tetrafluorid des Zirkons und Hafniums (m. W. Dullenkopf).
- 1934, 221, 167. Umwandlungsprodukte des Kaliums (m. W. Dullenkopf).
- Hieber, W., 1935, 221, 321. Metallcarbonyle. XX. Metallhexacarbonyle der Chromgruppe (m. E. Romberg).
- 1935, 221, 332. Metallcarbonyle. XXI. Thermochemische Untersuchungen an den Metallhexacarbonylen (m. E. Romberg).
- 1935, 221, 337. Metallcarbonyle. XXII. Reaktionen und Derivate von Chrom- und Molybdän-carbonylen (m. F. Mühlbauer).
- 1935, 221, 349. Metallcarbonyle. XXIII. Derivate des Wolframhexacarbonyls (m. E. Romberg).
- Hirsch, A., 1935, 222, 126. Nachweis geringster Sauerstoffmengen durch Phosphoreszenztilgung (m. H. Kautsky).
- Hoehne, K., 1935, 222, 161. Einige neue Kobaltokomplexsalze (m. J. Meyer).
- Hölemann, Hans, 1934, 220, 33. Chemie und Elektrochemie des Rheniums. IV. Einwirkung von Reduktionsmitteln auf schwefelsaure Lösungen von Kaliumpererrhenat.
- Höltje, Robert, 1935, 222, 240. Löslichkeit von Kupfersulfid in Alkalipolysulfidlösungen (m. J. Beckert).
- Hönigsmid, O., 1934, 221, 65. Revision des Atomgewichtes des Radiums (m. R. Sachtleben).
- 1934, 221, 129. Atomgewicht des Tantals. Analyse des Tantalpentabromids (m. R. Schlee).
- Hoffmann, Josef, 1935, 221, 363. Ursachen wechselnder spezifischer Gewichte und Veränderungen der Bleioxyde.
- Jahr, Karl Friedrich, 1934, 220, 201. Amphotere Oxydhydrate. XXVI. Polyvanadate aus wäßrigen Kaliumvanadatlösungen verschiedener $[H^+]$ (m. G. Jander).

- Jakób, W. F.**, 1934, 220, 16. Fünfwertiges Rhenium (m. B. Jeżowska).
- Jander, Gerhart**, 1934, 220, 201. Amphotere Oxydhydrate. XXVI. Polyvanadate aus wäßrigen Kaliumvanadatlösungen verschiedener $[H^+]$ (m. K. F. Jahr).
- Jenckel, Ernst**, 1934, 220, 377. Die bei der Reduktion der Mischungen von Eisen-oxyd mit einigen anderen Oxyden auftretenden Phasen.
- 1935, 221, 249. Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in Salzsäure durch β -Naphthochinolin (m. E. Bräucker).
- Jensen, K. A.**, 1934, 221, 1. Konstitution der Phosphatokomplexe des Eisens und Aluminiums.
- 1934, 221, 6. Thiosemicarbazidverbindungen des zweiwertigen Palladiums und Platins.
- 1934, 221, 11. Konstitution der Thiosemicarbazidverbindungen des Nickels.
- Jeżowska, B.**, 1934, 220, 16. Fünfwertiges Rhenium (m. W. F. Jakób).
- Jucaltis, P.**, 1934, 220, 257. Zusammensetzung und Konstitution der Alkali-aluminate.
- Karaoglanov, Z.**, 1935, 221, 369. Mechanismus von Fällungsvorgängen. XV. Fällung von Ba^{++} und Pb^{++} mit SO_4^{--} (m. B. Sagortschev).
- 1935, 222, 249. Mechanismus von Fällungsvorgängen. XVI. $KMnO_4$ -haltiges $BaSO_4$.
- Karlsson, K. G.**, 1935, 221, 382. Verbindungen von dreiwertigem Vanadin (m. S. Bodforss und H. Sjödin).
- Karpatschoff, S.**, 1935, 222, 78. Abhängigkeit der inneren Reibung in den flüssigen Mischungen der Salze $KCl-MgCl_2$ (m. A. Stromberg).
- Kasarnowsky, J.**, 1934, 220, 67. Zusammensetzung der Dampfphase über ternären Gemischen (m. I. Kritschewsky).
- Kautsky, H.**, 1935, 222, 126. Nachweis geringster Sauerstoffmengen durch Phosphoreszenztilgung (m. A. Hirsch).
- Kittel, Herbert**, 1934, 221, 49. Aktive Oxyde. 82. Veränderungen der magnetischen Eigenschaften der Gemische von CdO/Fe_2O_3 , CuO/Fe_2O_3 und PbO/Fe_2O_3 während ihrer chemischen Vereinigung.
- 1935, 222, 1. Aktive Oxyde. 84. Veränderungen der magnetischen Eigenschaften der Gemische von Beryllium-, Calcium-, Kupfer-, Kadmium- und Bleioxyd mit Chrom(III)-oxyd während ihrer chemischen Vereinigung.
- Klatt, Willi**, 1935, 222, 225. Physikalisch-chemisches Verhalten der Lösungen von Alkoholen und Phenolen in flüssigem Fluorwasserstoff.
- 1935, 222, 289. Lösungen organischer Säuren in Fluorwasserstoff.
- Klemm, Wilhelm**, 1934, 220, 180. Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. V. Certetrafluorid (m. P. Henkel).
- 1934, 220, 183. Magnetochemische Untersuchungen. X. Mangano-Chalkogenide (m. H. Haraldsen).
- 1934, 220, 193. Magnetochemische Untersuchungen. XI. Magnetisches Verhalten einiger Rheniumverbindungen (m. W. Schüth).
- 1935, 222, 65. Dampfdrucke der Hexafluoride von Selen und Tellur (m. P. Henkel).
- 1935, 222, 67. Tieftemperaturdichten von WF_6 und OsF_8 ; CF_4 als Sperrflüssigkeit (m. P. Henkel).
- 1935, 222, 70. Magnetochemische Untersuchungen. XII. Magnetisches Verhalten einiger flüchtiger Fluoride (m. P. Henkel).
- 1935, 222, 73. Magnetochemische Untersuchungen. XIII. Fluoride von Kupfer, Nickel und Kobalt (m. P. Henkel).
- Kocsis, E. A.**, 1935, 221, 318. Maßanalytische Bestimmung der Jodionen mit Hilfe der Fajansschen Methode.
- Kohlmeyer, E. J.**, 1935, 222, 257. Reduktion von gemischten Oxyden (m. K. Grassmann).
- Kohlschütter, H. W.**, 1934, 220, 370. Aktives Chrom-(3)-oxyd.
- Konowalowa, B. A.**, 1935, 222, 81. Katalyse der Wasserstoffsuperoxydzersetzung durch Eisensulfat und Natriumwolframat.
- Krauss, F.**, 1935, 222, 345. Chemie der „Perverbindungen“. III. „Persilikate.“ (m. C. Oettner).

- Kritschewsky, I., 1934, 220, 67. Zusammensetzung der Dampfphase über ternären Gemischen (m. J. Kasarnowsky).
- Kurzen, Fritz, 1934, 220, 97. Aktivierung der Metalle III (m. R. Schenck).
- Kutzelnigg, Artur, 1934, 221, 46. Ziegelrotes Zinkoxyd. Erwiderung an H. Berg.
- Kwasnik, Walter, 1934, 220, 96. Berichtigung zu „Rheniumfluoride“ (m. O. Ruff).
- Lemke, Alfred, 1934, 220, 312. Hydrothermalsynthese einiger Carbonate (m. W. Biltz).
- Leschewski, Kurt, 1934, 220, 317. Substitution und Abbau des Alkalis im blauen Ultramarin (m. H. Möller und E. Podschus).
- Liebhaufsky, Hermann A., 1934, 221, 25. Riesenfeldprobe bei Peroxyverbindungen.
- Lowe, Wesley G., 1934, 221, 173. Kinetik der Oxydation von Salpetrigsäure durch Chlor- und Bromsäure (m. D. J. Brown).
- Lucas, Otto, 1934, 220, 329. Kohlenstofflöslichkeit von Eisen-Chrom-Silicium-Legierungen (m. H. Wentrup).
- Mahr, C., 1934, 221, 199. Tellurstickstoff (m. W. Strecker).
- Materne, Elisabeth, 1934, 220, 73. Strukturhypothesen für die Heteropolyverbindungen. Iso- und Heteropolysäuren (m. A. Rosenheim und E. Brauer).
- Menzel, Heinrich, 1934, 220, 49. Borsäuren und borsäure Alkalisalze. VIII. System $B_2O_3-H_2O$ (m. H. Schulz und H. Deckert).
- Meyer, Julius, 1935, 222, 161. Einige neue Kobaltokomplexsalze (m. K. Hoehne).
- 1935, 222, 167. Metallorganische Vanadinverbindungen (m. W. Taube).
- 1935, 222, 337. Geschwindigkeit der Hydrolyse der Dithionsäure.
- 1935, 222, 382. Kristallisation von Schmelzen. II (m. W. Pfaff).
- Miltshitzky, Gustav, 1934, 221, 154. Kohlenoxyfluorid COF_2 (m. O. Ruff).
- Möller, Heinz, 1934, 220, 317. Substitution und Abbau des Alkalis im blauen Ultramarin (m. K. Leschewski und E. Podschus).
- Mühlbauer, F., 1935, 221, 337. Metallcarbonyle. XXII. Reaktionen und Derivate von Chrom- und Molybdäncarbonylen (m. W. Hieber).
- Müller, W., 1934, 221, 109. Versuche, das Antimon in den glasartig amorphen Zustand überzuführen (m. G. Tammann).
- Mumbrauer, R., 1935, 221, 354. Nachweismethode für die Bildung komplexer Bleialkalihalogenide (m. H.-J. Born).
- Murgulescu, J. G., 1934, 220, 1. Komplexe Kobaltioxalate (m. G. Spacu und M. Vancea).
- Nayar, M. Raman, 1934, 220, 163. Konstitution von Jodsäure und ihren Salzen. I (m. T. R. Gairola).
- 1934, 220, 169. Konstitution von Jodsäure und ihren Salzen. II. (Raman-Spektren) (m. P. Sharma).
- Oettner, C., 1935, 222, 345. Chemie der „Perverbindungen“. III. „Persilikate“ (m. F. Krauss).
- Osswald, H., 1934, 220, 172. Anionengewichte einiger Sulfosalze in wäßriger Lösung (m. H. Brintzinger).
- 1934, 220, 177. Anionengewichte der komplexen Cyanide in wäßriger Lösung (m. H. Brintzinger).
- 1934, 221, 21. Sulfatverbindungen (m. H. Brintzinger).
- 1935, 222, 312. Komplexe Kobaltionen im gelösten Zustand (m. H. Brintzinger).
- Pätsch, R., 1934, 220, 411. Amphoteres Verhalten von Metallhydroxyden. VIII. Chromite (m. R. Scholder).
- 1935, 222, 135. Amphoteres Verhalten von Metallhydroxyden. IX. Löslichkeit von Bariumhydroxyd in Natronlauge (m. R. Scholder).
- Pattock, K., 1934, 220, 250. Addition von Phosphorwasserstoff an Cu(I)- und Silberhalogenid (m. R. Scholder).
- Pfaff, Willy, 1935, 222, 382. Kristallisation von Schmelzen. II (m. J. Meyer).
- Pietsch, E., 1934, 220, 219. Nachweis geringer Indium-, Gallium- und Thalliummengen (m. W. Roman).
- Platz, H., 1935, 222, 177. Schwefelmonoxyd. 5. Umsetzungen und Molekülgröße des Schwefelmonoxyds (m. P. W. Schenk).
- Podschus, Ernst, 1934, 220, 317. Substitution und Abbau des Alkalis im blauen Ultramarin (m. K. Leschewski und H. Möller).
- Portnow, M. A., 1934, 221, 149. Ammoniakate von Calcium- und Bariumnitraten (m. B. B. Wassiliew).

- Prandtl, Wilhelm**, 1934, **220**, 107. Absorptionsspektren der seltenen Erden (m. K. Scheiner).
- Pulewka, W.**, 1934, **221**, 177. Entstehung der Reiboxydation (m. F. Roll).
- Ratanarat, Charng**, 1935, **222**, 113. Aufbau und Zusammensetzung der in Wasser gelösten Metallionen. Aquokomplexe und Hydratation der Metallionen (m. H. Brintzinger).
- 1935, **222**, 317. Ionen einiger Sauerstoffsäuren im gelösten Zustand (m. H. Brintzinger).
- Rây, Prafulla Chandra**, 1934, **220**, 247. Neue Art komplexer Platinverbindungen. Drei- und fünfwertiges Platin. VII (m. N. N. Ghosh).
- Rây, Priyada Ranjan**, 1934, **220**, 154. Substituierte Cyano-kobaltiate. Diaquo-tetracyanokobaltisäure und Salze (m. T. Gupta Chaudhuri).
- Riedl, Else**, 1934, **221**, 103. Spektralanalytische Untersuchungen, XIII. Spektrographische Reinheitsprüfung des neuen primären Radiumstandards (m. W. Gerlach).
- Riesenfeld, E. H.**, 1935, **221**, 287. Polysäuren (m. M. Tobiank).
- Rohlfis, Gerhard**, 1934, **220**, 113. Systematische Verwandtschaftslehre. 61. Bau und Verwendung eines Hochtemperaturkalorimeters mit geschlossenem Reaktionsraum (m. W. Biltz und H. U. v. Vogel).
- Roll, F.**, 1934, **221**, 177. Entstehung der Reiboxydation (m. W. Pulewka).
- Roman, W.**, 1934, **220**, 219. Nachweis geringer Indium-, Gallium- und Thallium-mengen (m. E. Pietsch).
- Romberg, E.**, 1935, **221**, 321. Metallcarbonyle. XX. Metallhexacarbonyle der Chromgruppe (m. W. Hieber).
- 1935, **221**, 332. Metallcarbonyle. XXI. Thermochemische Untersuchungen an den Metallhexacarbonylen (m. W. Hieber).
- 1935, **221**, 349. Metallcarbonyle. XXIII. Derivate des Wolframhexacarbonyls (m. W. Hieber).
- Rosenheim, Arthur**, 1934, **220**, 73. Strukturhypothesen für die Heteropolyverbindungen. Iso- und Heteropolysäuren (m. E. Brauer und E. Materne).
- Rubies, S. Piña de**, 1934, **220**, 199. Pyroelektrische Konzentration zur Spektralbestimmung von Y, La und anderen seltenen Erden in Bleimineralien (m. J. Doetsch).
- 1935, **222**, 107. Bogenspektralanalytisch nachweisbare Elemente in Bleimineralien (m. J. Doetsch).
- Ruff, Otto**, 1934, **220**, 43. JF_5 , JOF_3 und die Möglichkeit der Darstellung niederer Jodfluoride (m. A. Braida).
- 1934, **220**, 96. Berichtigung zu: „Rheniumfluoride“ (m. W. Kwasnik).
- 1934, **221**, 154. Kohlenoxyfluorid COF_2 (m. G. Miltschitzky).
- Sachtleben, R.**, 1934, **221**, 65. Revision des Atomgewichtes des Radiums (m. O. Hönigschmid).
- Sagortschev, B.**, 1935, **221**, 369. Mechanismus von Fällungsvorgängen. XV. Fällung von Ba^{++} und Pb^{++} mit SO_4^{--} (m. Z. Karaoglanov).
- Sauerwald, F.**, 1934, **221**, 159. Unterscheidung von Ausscheidungs- und Martensithärtung (m. H. Gross).
- Schackmann, H.**, 1934, **220**, 389. Ternäre Systeme Cerium(3)sulfat-Alkalisulfat-Wasser. 1. Ternäres System Cerium(3)sulfat-Kaliumsulfat-Wasser (m. W. Schröder).
- 1935, **221**, 418. Bedeutung anomaler kristallisierter Mischsysteme für die Bestimmung des Gleichgewichtes in gemischten Salzlösungen (m. A. Benrath).
- Scheiner, Karl**, 1934, **220**, 107. Absorptionsspektren der seltenen Erden (m. W. Prandtl).
- Schenck, Rudolf**, 1934, **220**, 97. Aktivierung der Metalle. III (m. F. Kurzen).
- Schenk, Peter W.**, 1934, **220**, 268. Schwefelmonoxyd. 4. Oxydation des Schwefels.
- 1935, **222**, 177. Schwefelmonoxyd. 5. Umsetzungen und Molekülgröße des Schwefelmonoxyds (m. H. Platz).
- Schiller, G.**, 1934, **221**, 97. Bildungsgeschwindigkeit von Silikaten in pulverförmigen Gemischen (m. J. A. Hedvall).
- Schirmer, Hermann**, 1935, **222**, 245. Basisches Bleichromat und seine Umwandlung (m. H. Wagner).

- Schlee, R., 1934, 221, 129. Atomgewicht des Tantals. Analyse des Tantalpentabromids (m. O. Hönigschmid).
- Scholder, R., 1934, 220, 209. Amphoteres Verhalten von Metallhydroxyden. VII. Halogeno-hydroxo- und Brenzkatechinato-hydroxo-salze zweiwertiger Schwermetalle.
- 1934, 220, 250. Addition von Phosphorwasserstoff an Cu(1)- und Silberhalogenid (m. K. Pattock).
- 1934, 220, 411. Amphoteres Verhalten von Metallhydroxyden. VIII. Chromite (m. R. Pätsch).
- 1935, 222, 17. Neue Spaltung des Hyposulfits und Kobaltsulfoxylat (m. G. Denk).
- 1935, 222, 41. Salze der hyposchwefligen Säure (m. G. Denk).
- 1935, 222, 48. Zerfall der hyposchwefligen Säure und ihrer Salze (m. G. Denk).
- 1935, 222, 135. Amphoteres Verhalten von Metallhydroxyden. IX. Löslichkeit von Bariumhydroxyd in Natronlauge (m. R. Pätsch).
- Schröder, W., 1934, 220, 389. Ternäre Systeme Cerium(3)sulfat-Alkalisulfat-Wasser. — Ternäres System Cerium(3)sulfat-Kaliumsulfat-Wasser (m. H. Schackmann).
- Schüth, Wilhelm, 1934, 220, 193. Magnetochemische Untersuchungen. XI. Magnetisches Verhalten einiger Rheniumverbindungen (m. W. Klemm).
- Schulz, G., 1934, 220, 225. Systematische Indikatorenkunde. 24. Eiweißfehler der Indikatoren (m. A. Thiel).
- Schulz, Hans, 1934, 220, 49. Borsäuren und borsäure Alkalisalze. VIII. System $B_2O_3-H_2O$ (m. H. Menzel und H. Deckert).
- Schwarz, Robert, 1935, 221, 277. Ungesättigte Siliciumhydride (m. F. Heinrich).
- Schwarzkopf, H. E., 1934, 221, 193. Selenstickstoff (m. W. Strecker).
- Sharma, Premnath, 1934, 220, 169. Konstitution von Jodsäure und ihren Salzen. II. (Raman-Spektren) (m. M. R. Nayar).
- Siebeneck, H., 1934, 220, 236. Thermische Dissoziation und Dampfdruck der Borsäure und ihre Flüchtigkeit mit Wasserdampf (m. A. Thiel).
- Sjödín, H., 1935, 221, 382. Verbindungen von dreiwertigem Vanadin (m. S. Bodforss und K. J. Karlsson).
- Spacu, G., 1934, 220, 1. Komplexe Kobaltioxalate (m. J. G. Murgulescu und M. Vancea).
- Strecker, W., 1934, 221, 193. Selenstickstoff (m. H. E. Schwarzkopf).
- 1934, 221, 199. Tellurstickstoff (m. C. Mahr).
- Stromberg, A., 1935, 222, 78. Abhängigkeit der inneren Reibung in den flüssigen Mischungen der Salze $KCl-MgCl_2$ (m. S. Karpatschoff).
- Sütterlin, Walther, 1935, 222, 92. Verbindungen vom Typus $BCl_{3-n}(OR)_n$. 2. Mitt. Disproportionierungen in der Verbindungsreihe $BCl_{3-n}(OCH_3)_n$ (m. E. Wiberg).
- Tammann, G., 1934, 221, 109. Versuche, das Antimon in den glasartig amorphen Zustand überzuführen (m. W. Müller).
- 1934, 221, 124. Korrosion der gekupferten Stähle (m. K. L. Dreyer).
- 1935, 221, 391. Schmelz- und Umwandlungskurven der Eisarten aus schwerem Wasser (m. G. Bandel).
- 1935, 222, 12. Lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des Eises aus gewöhnlichem und schwerem Wasser (m. A. Büchner).
- 1935, 222, 371. Unterkühlungsfähigkeit des Wassers und lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des Eises in wäßrigen Lösungen (m. A. Büchner).
- Taube, Wilhelm, 1935, 222, 167. Metallorganische Vanadinverbindungen (m. J. Meyer).
- Thiel, A., 1934, 220, 225. Systematische Indikatorenkunde. 24. Eiweißfehler der Indikatoren (m. G. Schulz).
- 1934, 220, 236. Thermische Dissoziation und Dampfdruck der Borsäure und ihre Flüchtigkeit mit Wasserdampf (m. H. Siebeneck).
- Thiemann, W., 1935, 221, 423. Mischkristalle in der Vitriolreihe. IV (m. A. Benrath).
- Tobiank, M., 1935, 221, 287. Polysäuren (m. E. H. Riesenfeld).
- Tompa, H., 1934, 221, 18. Zustand des in NaOH-Schmelzen gelösten Natriums (m. F. Halla).

- Totolescu, D., 1934, **221**, 182. Verhalten wäßriger Ammoniumsulfidlösungen zum Manganoion.
- Ullrich, Friedrich, 1934, **221**, 33. Gelbfärbung der selenhaltigen Salzsäure (m. H. Ditz).
- Vancea, M., 1934, **220**, 1. Komplexe Kobaltioxalate (m. G. Spacu und J. G. Murgulescu).
- Vogel, Hans Ulrich v., 1934, **220**, 113. Systematische Verwandtschaftslehre. 61. Bau und Verwendung eines Hochtemperaturkalorimeters mit geschlossenem Reaktionsraum (m. W. Biltz und G. Rohlfss).
- Voos, Ernst, 1935, **222**, 201. Untersuchung des Schnittes $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ im ternären System $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MnO}$.
- Wagner, G., 1934, **220**, 31. Bemerkungen zu: „Über scheinbare Mischkristalle, I“ von A. Benrath und H. Schackmann, **218** (1934) 139 (m. H. G. Grimm).
- Wagner, Hans, 1935, **222**, 245. Basisches Bleichromat und seine Umwandlung (m. H. Schirmer).
- Wassillew, B. B., 1934, **221**, 149. Ammoniakate von Calcium- und Bariumnitraten (m. M. A. Portnow).
- Watt, George W., 1934, **221**, 187. Metallsalze von Diazoamidobenzol (m. W. C. Fernelius).
- Weibke, Friedrich, 1934, **220**, 273. Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Indium (m. H. Eggers).
- 1934, **220**, 293. Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Gallium.
- 1935, **222**, 145. Zustandsdiagramm des Systems Silber-Indium (m. H. Eggers).
- Wentrup, Hanns, 1934, **220**, 329. Kohlenstofflöslichkeit von Eisen-Chrom-Silicium-Legierungen (m. O. Lucas).
- Wiberg, Egon, 1935, **222**, 92. Verbindungen vom Typus $\text{BCl}_{3-n}(\text{OR})_n$. 2. Mitt. Disproportionierungen in der Verbindungsreihe $\text{BCl}_{3-n}(\text{OCH}_3)_n$ (m. W. Sütterlin).
- 1935, **222**, 98. Reaktionsverlauf von Substitutionen an Borhalogeniden. 4. Einwirkung von Halogenwasserstoffen und -alkylen auf Borhalogenide (m. U. Heubaum).
- Wrigge, Fr. W., 1935, **222**, 56. Analytische Chemie des Rheniums. 11. Maßanalytische Bestimmung der Wertigkeit von Rheniumverbindungen (m. W. Geilmann).
- Zinser, Werner, 1935, **221**, 225. Thermischer Zerfall der Metallborfluorid-Ammoniakate (m. G. Balz).

Sachregister

A

- Abbau, isobarer, v. *ortho*-Borsäure. H. Menzel, H. Schulz, H. Deckert, **220**, 49.
- Abbau, thermischer, v. Metallborfluorid-Ammoniakaten. G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
- v. Natrium-*meta*-silicat-Hydrat u. d. Verbb. m. H_2O_2 . F. Krauss, C. Oettner, **222**, 345.
- Absorption s. Lichtabsorption.
- Absorptionsspektrum d. selt. Erden. W. Prandtl, K. Scheiner, **220**, 107; s. auch Spektralanalyse.
- Adipinsäure. Sdpp. u. Leitverm. d. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 289.
- Adsorption v. Metallen (Palladium) an Silicagel u. Tonerde; Einfl. a. d. Aktivität d. Metalls. R. Schenck, F. Kurzen, **220**, 97.
- v. Wasserstoffan aktivem 2-Chrom-3-oxyd. H. W. Kohlschütter, **220**, 370.
- Äthylalkohol. Einfl. a. Krist.-geschw. v. Eis. G. Tammann, A. Büchner, **222**, 371.
- Sdp. u. Leitverm. s. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 225.
- Äthylendiamin. Einw. a. Carbonyle v. Cr u. Mo. W. Hieber, F. Mühlbauer, **221**, 337.
- Äthylenglykol. Sdp. u. Leitverm. s. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 225.
- Affinität d. Bldg. b. Rheniumphosphiden. H. Haraldsen, **221**, 397.
- Allozimtsäure. Krist. aus unterkühlten Schmelzen. J. Meyer, W. Pfaff, **222**, 382.
- Allylalkohol. Sdp. u. Leitverm. s. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 225.
- Aluminate d. Alkalien; Konst. P. Jucatis, **220**, 257.
- Aluminium. Lsgs.-geschw. i. HCl i. Ggw. v. β -Naphthochinon; Verkupferung. E. Jenckel, E. Bräucker, **221**, 249.
- Aluminium-Calciumsilicat (Permutit). Wasserbindung. E. Gruner, **221**, 142.
- Aluminium-3-hydroxyd. Eigenschaften d. aus Ca-aluminatlsgg. kristallisierenden Formen; Brechung, Röntgendiagramm. G. Assarsson, **222**, 321.
- Aluminium-3-hydroxyd-1-Hydrat. Bldg. a. Ca-aluminatlsgg. G. Assarsson, **222**, 321.
- Aluminiumion. Hydratation, Potential, Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- Aluminium-Natrium-silicat (Permutit). Wasserbindung. E. Gruner, **221**, 142.
- 2-Aluminium-3-oxyd. Einfl. a. d. Aktivität d. adsorbierten Palladiums. R. Schenck, F. Kurzen, **220**, 97.
- Gemische m. Fe_2O_3 ; Existenzgebiete d. b. Red. auftretenden Phasen. E. Jenckel, **220**, 377.
- 2-Aluminium-3-oxyd-Hydrate. Bldg. versch. Formen a. Calciumaluminatlsgg. G. Assarsson, **222**, 321.
- Aluminium-*ortho*-phosphat. Komplexbldg. i. Lsg. v. PO_4''' . K. A. Jensen, **221**, 1.
- Aluminium-Hydro-silicat. Wasserbindung. E. Gruner, **221**, 142.
- Ameisensäure. Sdpp. u. Leitverm. d. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 289.
- Amine, organische. Verbb. m. $TiCl_4$. O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
- Ammoniak. Einw. a. Äthylselenit; Bldg. v. Selenstickstoff. W. Strecker, H. E. Schwarzkopf, **221**, 193.
- Einw. a. blaues Ultramarin. K. Leschewski, H. Möller, E. Podschus, **220**, 317.
- Einw. a. Tellur-4-bromid; Bldg. v. Te_3N_4 . W. Strecker, C. Mahr, **221**, 199.
- Ammoniak, flüssiges. Lösungsverm. f. Calcium- u. Bariumnitrat. M. A. Portnow, B. B. Wassiliew, **221**, 149.

- Ammoniakate** v. Calcium- u. Bariumnitrat. M. A. Portnow, B. B. Wassiliew, **221**, 149.
- Ammoniumchlorid**. Mischkristst. m. Eisen-3-chlorid od. Mangan-2-chlorid; Instabilität. A. Benrath, H. Schackmann, **221**, 418.
- Ammoniumruthenat**. Reduktion zu Ru^{III} . M. Buividaite, **222**, 279.
- Ammoniumsulfid**. Einw. frischer u. alter Lsgg. auf Mn^{II} -lsgg. D. Totoiescu, **221**, 182.
- Ammoniumultramarin**. K. Leschewski, H. Möller, E. Podschus, **220**, 317.
- Analyse**. Nachw. u. Best. v. Fremdelementen i. Bleimineralien durch Bogenspektrum. S. Piña de Rubies, J. Doetsch, **222**, 107.
- Nachweis v. Gallium, Indium, Thallium m. Chinalizarin. E. Pietsch, W. Roman, **220**, 219.
- Nachweis v. Sauerstoff in geringen Mengen durch Phosphoreszenztilgung b. Farbstoffen. H. Kautsky, A. Hirsch, **222**, 126.
- Riesenfeldprobe auf Peroxyverbb.; kinet. Betrachtungen. H. A. Liebhaufsky, **221**, 25.
- Anionengewicht** v. Komplexcyaniden. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 177.
- v. Sauerstoffsäuren. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 317.
- v. Sulfatometallsalzen. H. Brintzinger, H. Osswald, **221**, 21.
- v. Sulfosalzen in wäßr. Lsg. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 172.
- Anthracen**. Sdp. u. Leitverm. s. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 225.
- Antimon**. Verss. z. Überführung i. d. glasartigen Zustand. G. Tammann, W. Müller, **221**, 109.
- Sulfo-Antimonation**. Dialysenkoeff., Anionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 172.
- Antimon-1-Kalium-1-oxo-1-tartrat**. Umsetzungen m. Kobaltamminen. J. V. Dubsky, T. Berger, **221**, 367.
- Antimon-1-oxo-1-weinsäure**. Salze m. Kobaltamminen. J. V. Dubsky, T. Berger, **221**, 367.
- Apparat** z. Best. d. Primärrk. zw. Kohlenstoff u. Metalloxyden. W. Baukloh, R. Durrer, **222**, 189.
- Calorimeter f. hohe Temp. m. geschlossenem Rk.-raum. W. Biltz, G. Rohlfes, H. U. v. Vogel, **220**, 113.
- z. Darst. v. Fluorwasserstoff. W. Klatt, **222**, 225.
- z. Darst. v. Kohlen-1-oxo-2-fluorid. O. Ruff, G. Miltschitzky, **221**, 154.
- z. Darst. v. Schwefel-1-oxyd. P. W. Schenk, H. Platz, **222**, 177.
- z. Darst. v. Schwefel-1-oxyd durch Verbrenng. v. S. P. W. Schenk, **220**, 268.
- z. Darst. v. Vanadin-3-chlorid. Th. Döring, J. Geiler, **221**, 56.
- z. Herst. v. Emissionsspektren schwer verdampfbarer Stoffe (La_2O_3). H. Bauer, **221**, 209.
- z. Nachw. v. Sauerstoff durch Phosphoreszenztilgung. H. Kautsky, A. Hirsch, **222**, 126.
- Ofen f. Widerstandsheizung f. Vakuum. E. Voos, **222**, 201.
- Temperaturregler f. elektr. Öfen. E. Voos, **222**, 201.
- z. Untersuchung d. Rk. zw. Schwefel u. Kaliumamid i. fl. NH_3 . F. W. Bergstrom, **221**, 113.
- Arsenation**. Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 317.
- Sulfo-Arsenation**. Dialysenkoeff., Anionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 172.
- Arsenition**. Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 317.
- Sulfo-Arsenition**. Dialysenkoeff., Anionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 172.
- 2-Arsen-2-sulfid**. Darst. aus As_2O_3 u. Hypo-Schwefligsäure. R. Scholder, G. Denk, **222**, 48.
- Atomgewicht** v. Radium; Neubest. O. Hönigschmid, R. Sachtleben, **221**, 65.
- v. Tantal; Neubest. a. d. Analyse v. $TaBr_5$. O. Hönigschmid, R. Schlee, **221**, 129.

B

- Barium.** Atomgew. O. Hönigschmid, R. Sachtleben, **221**, 65.
- Bariumcarbonat (Witherit).** Darst., D. A. Lemke, W. Biltz, **220**, 312.
- Bariumchlorid.** Einfl. a. d. Krist.-geschw. v. Eis. G. Tammann, A. Büchner, **222**, 371.
- 3-Barium-2-chromit-6-Hydrat.** R. Scholder, R. Pätsch, **220**, 411.
- Bariumhydroxyd-1-Hydrat.** Lösl. i. NaOH-lsgg. R. Scholder, R. Pätsch, **222**, 135.
- Bariumhydroxyd-1,5-Hydrat.** Lösl. i. NaOH-lsgg. R. Scholder, R. Pätsch, **222**, 135.
- Bariumhydroxyd-4-Hydrat.** Lösl. i. NaOH-lsgg. R. Scholder, R. Pätsch, **222**, 135.
- Bariumhydroxyd-8-Hydrat.** Lösl. i. NaOH-lsgg. R. Scholder, R. Pätsch, **222**, 135.
- Bariumion.** Fällung durch $\text{SO}_4^{''}$ auch i. Ggw. v. Fremdstoffen. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, **221**, 369.
- Fällung m. $\text{SO}_4^{''}$ i. Ggw. v. KMnO_4 u. anderen Stoffen. Z. Karaoglanov, **222**, 249.
- Hydratation, Potential, Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- Bariumnitrat.** Lösl. i. fl. Ammoniak, Ammoniakate. M. A. Portnow, B. B. Wasiliew, **221**, 149.
- Bariumnitrat-4-Ammoniak.** Lösl. i. fl. Ammoniak. M. A. Portnow, B. B. Wasiliew, **221**, 149.
- Barium-per-2silicat-Hydrat, $\text{BaSi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.** F. Krauss, C. Oettner, **222**, 345.
- Bariumsulfat.** Fällungsvorgänge. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, **221**, 369.
- Mischkristalle m. KMnO_4 . H. G. Grimm, G. Wagner, **220**, 1.
- Mischkristalle m. KMnO_4 ; Bldg. b. Fällg. v. $\text{Ba}^{''}$ m. $\text{SO}_4^{''}$ i. Ggw. v. KMnO_4 u. anderen Stoffen. Z. Karaoglanov, **222**, 249.
- Barium-hypo-sulfit (BaS_2O_4).** Zerfall i. saurer u. alkal. Lsg. R. Scholder, G. Denk, **222**, 48.
- Barium-hypo-sulfit-Hydrat, $\text{BaS}_2\text{O}_4 \cdot \text{aq}$.** R. Scholder, G. Denk, **222**, 41.
- Basenaustausch v. Ultramarin.** K. Leschewski, H. Möller, E. Podschus, **220**, 317.
- Benzoessäure.** Sdpp. u. Leitverm. d. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 289.
- Benzoessäureanhydrid.** Sdpp. u. Leitverm. d. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 289.
- Benzylalkohol.** Ber. d. Teildrucke i. tern. Gemischen. I. Kritschewsky, J. Kasarnowsky, **220**, 67.
- Bernsteinsäure.** Sdpp. u. Leitverm. d. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 289.
- Berylliumchromit.** Magnetismus während d. Bldg. H. Kittel, **222**, 1.
- Berylliumion.** Hydratation, Potential, Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- Berylliumoxyd.** Existenzgebiete d. b. Reduktion s. Gemische m. Fe_2O_3 entstehenden Stoffe. E. Jenckel, **220**, 377.
- Magnetismus, D., Farbe s. Gemische m. Cr_2O_3 ; Änderung b. Erhitzen (Chromitbldg.). H. Kittel, **222**, 1.
- Bildungswärme s. Wärmetönung d. Bldg.**
- Blei-Ammonium-chlorid.** Nachw. d. Bldg. m. ThB als Indikator. H.-J. Born, R. Mumbrauer, **221**, 354.
- Bleicarbonat (Cerussit).** Darst., D. A. Lemke, W. Biltz, **220**, 312.
- 3-Blei-2-oxy-2-carbonat (Hydrocerussit).** Darst., D. A. Lemke, W. Biltz, **220**, 312.
- Blei-2-chlorid.** Verh. geg. Chloridlsgg. v. K, NH_4 , Na; Nachweis d. Komplexbldg. m. ThB als Indikator. H.-J. Born, R. Mumbrauer, **221**, 354.
- Bleichromat, basisches.** H. Wagner, H. Schirmer, **222**, 245.
- 2-Blei-1-oxo-1-chromat.** Darst. d. roten u. orangen Form. H. Wagner, H. Schirmer, **222**, 245.
- Bleichromit.** Magnetismus b. Bldg. H. Kittel, **222**, 1.
- Bleion.** Fällung durch $\text{SO}_4^{''}$ auch i. Ggw. v. Fremdstoffen. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, **221**, 369.
- Blei-Kalium-chlorid.** Nachw. d. Bldg. m. ThB als Indikator. H.-J. Born, R. Mumbrauer, **221**, 354.
- Blei-2-Kalium-1-chromat-1-carbonat.** H. Wagner, H. Schirmer, **222**, 245.
- Bleioxyde.** Dichteänderungen. J. Hoffmann, **221**, 363.

- Blei-1-oxyd.** Magnetismus, D., Farbe s. Gemische m. Cr_2O_3 ; Änderung b. Erhitzen (Chromitbldg.). H. Kittel, **222**, 1.
 — Magnetismus s. Gemische m. Fe_2O_3 ; Änderung b. Erhitzung. H. Kittel, **221**, 49.
- Bleimineralien.** Untersuchung auf Fremdelemente m. Bogenspektrum. S. Piña de Rubies, J. Doetsch, **222**, 107.
- Blei-2-Natrium-2-hydroxyd-1-brenzkatechinat-4-Hydrat** (Pb^{II}). R. Scholder, L. Strelin, **220**, 209.
- Blei-hypo-sulfit-Hydrat**, $\text{PbS}_2\text{O}_4 \cdot \text{aq.}$ R. Scholder, G. Denk, **222**, 41.
- Bleisulfat.** Fällungsvorgänge. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, **221**, 369.
- Bor-Cadmiumfluorid** s. Cadmiumborfluorid.
- Bor-3-chlorid.** Rk. m. Halogenwasserstoffen u. -alkylen. E. Wiberg, U. Heubach, **222**, 98.
- Bor-1-chlorid-2-methylat.** Verh. geg. Trimethylamin; Disproportionierung. E. Wiberg, W. Sütterlin, **222**, 92.
- Bor-2-chlorid-1-methylat.** Verh. geg. Trimethylamin; Disproportionierung. E. Wiberg, W. Sütterlin, **222**, 92.
- Bor-1-chlorid-2-methylat-1-Trimethylamin.** E. Wiberg, W. Sütterlin, **222**, 92.
- Bor-2-chlorid-1-methylat-1-Trimethylamin.** E. Wiberg, W. Sütterlin, **222**, 92.
- Bor-3-chlorid-1-Trimethylamin.** E. Wiberg, W. Sütterlin, **222**, 92.
- Bor-3-chlorid-1-Triphenylmethylechlorid.** E. Wiberg, U. Heubach, **222**, 98.
- Borfluoride** v. Metallamminen; therm. Zerfall, D. G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
- Bor-3-fluorid-1-Ammoniak.** Bldg. b. Zerfall v. Borfluorid-Ammoniakaten; D., Dampfdruck. G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
- Bor-Kobalt-fluorid** s. Kobalt-borfluorid.
- Bor-3-methylat.** Verh. geg. Trimethylamin; Bldg. b. Disproportionierung v. $\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2$ u. $\text{BCl}_2(\text{OCH}_3)$. E. Wiberg, W. Sütterlin, **222**, 92.
- Bor-Nickel-fluorid** s. Nickelborfluorid.
- 2-Bor-3-oxyd.** Bezz. z. d. Borsäuren; Syst. $\text{B}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$. H. Menzel, H. Schulz, H. Deckert, **220**, 49.
- Borsäure.** D. d. Lsgg. A. v. Endrédy, **222**, 285.
- meta-Borsäure.** Bldg. a. H_3BO_3 ; isobarer Abbau, Dampfdruck, Röntgenogramm. H. Menzel, H. Schulz, H. Deckert, **220**, 49.
 — Dampfdruck, therm. Diss., Flüchtigkeit. A. Thiel, H. Siebeneck, **220**, 236.
- ortho-Borsäure.** Dampfdruck, therm. Diss., Flüchtigkeit. A. Thiel, H. Siebeneck, **220**, 236.
 — Isobarer Abbau, Dampfdruck, Röntgenogramm, Dampfdruck d. Lsg. H. Menzel, H. Schulz, H. Deckert, **220**, 49.
- Bor-Silberfluorid** s. Silberborfluorid.
- Bor-Zink-fluorid** s. Zink-borfluorid. G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
- Brom.** Einw. a. 3-Tellur-4-Stickstoff. W. Strecker, C. Mahr, **221**, 199.
- Bromsäure.** Oxydation v. Salpetrigsäure; Rk.-kinetik. W. G. Lowe, D. J. Brown, **221**, 173.
- Brechweinstein** s. Antimon-1-Kalium-1-oxo-1-tartrat.
- Brenzkatechin.** Sdp. u. Leitverm. s. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 225.
- Butylalkohol.** Sdp. u. Leitverm. s. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 225.

C

- Cadmium-2-borfluorid-6-Ammoniak.** Therm. Abbau, Dampfdruck, D. G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
- Cadmiumcarbonat.** Darst., D. A. Lemke, W. Biltz, **220**, 312.
- Cadmiumchromit.** Magnetismus b. Bldg. H. Kittel, **222**, 1.
- Cadmium-4-cyanidion** (Cd^{II}). Dialysekoeff., Anionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 177.
- Cadmium-1-oxyd.** Magnetismus, D., Farbe s. Gemische m. Cr_2O_3 ; Änderung b. Erhitzen (Chromitbldg.). H. Kittel, **222**, 1.
 — Magnetismus s. Gemische m. Fe_2O_3 ; Änderung b. chem. Vereinigung während d. Erhitzung. H. Kittel, **221**, 49.
- Cadmiumsulfat.** Gew. s. Komplexions. H. Brintzinger, H. Osswald, **221**, 21.

- Cadmiumsulfat-1-Hydrat.** Löslichkeitsgleichgew. s. Mischkrystst. m. Mangansulfat-1-Hydrat. A. Benrath, W. Thiemann, **221**, 423.
- Cadmium-hypo-sulfit-1-Pyridin**, $\text{CdS}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. R. Scholder, G. Denk, **222**, 41.
- Calciumaluminat.** Bldg. v. Aluminiumoxyd-Hydraten a. s. Lsgg. G. Asarsson, **222**, 321.
- Calciumcarbonat.** Bldgs.-wärme. W. Biltz, G. Rohlffs, **220**, 113.
- Calciumchromit.** Magnetismus b. Bldg. H. Kittel, **222**, 1.
- Calciumion.** Hydratation, Potential, Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- Calciumisotope.** Bldg. a. Kalium? G. v. Hevesy, W. Dullenkopf, **221**, 167.
- Calciumnitrat.** Lösl. i. fl. Ammoniak; Ammoniakate. M. A. Portnow, B. B. Wassiliew, **221**, 149.
- Calciumnitrat-4-Ammoniak.** Lösl. i. fl. NH_3 , Kristalloptik. M. A. Portnow, B. B. Wassiliew, **221**, 149.
- Calciumnitrat-4-Hydrat.** Kristalloptik. M. A. Portnow, B. B. Wassiliew, **221**, 149.
- Calcium-1-oxyd.** Magnetismus, D., Farbe s. Gemische m. Cr_2O_3 ; Änderung b. Erhitzen (Chromitbldg.). H. Kittel, **222**, 1.
- Calcium-meta-silicat.** Smpp. u. Uwpp. d. Gemische m. MnSiO_3 ; D., Röntgenogramm, Kristallgitter. E. Voos, **222**, 201.
- Calcium-per-2silicat-Hydrat**, $\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. F. Krauss, C. Oettner, **222**, 345.
- Calcium-1-silicid.** Zers. durch versch. SS.; Bldg. v. gesättigten u. ungesättigten Siliciumhydriden, $(\text{SiH}_2)_x$. R. Schwarz, F. Heinrich, **221**, 277.
- Calcium-4thionat-2-Hydrat.** Darst. a. CaS_2O_3 u. $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$. O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.
- Calorimeter** f. hohe Temp. m. geschlossenem Rk.-raum. W. Biltz, G. Rohlffs, H. U. v. Vogel, **220**, 113.
- Carbonate, kristallisierte**, v. Ba, Sr, Cd, Mn, Fe, Co, Pb; Darst., D. A. Lemke, W. Biltz, **220**, 312.
- Carbonyl** v. Chrom, Molybdän, Wolfram; Darst., Bldgs.-mechanismus. W. Hieber, E. Romberg, **221**, 321.
- Casein.** Einfl. a. d. Umschlagstufe v. Methylorange. A. Thiel, G. Schulz, **220**, 225.
- Cer.** Absorptionsspektrum d. Salze. W. Prandtl, K. Scheiner, **220**, 107.
- Cer-4-fluorid.** Darst., D., chem. Verh. W. Klemm, P. Henkel, **220**, 180.
- Cerion (Ce^{III}).** Hydratation, Potential, Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- 2-Cer-8-Kalium-7-sulfat.** Lösl.-gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. Schackmann, **220**, 389.
- 2-Cer-2-Kalium-4-sulfat-2-Hydrat.** Lösl.-gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. Schackmann, **220**, 389.
- 4-Cer-6-Kalium-9-sulfat-8-Hydrat.** Lösl.-gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. Schackmann, **220**, 389.
- Cer-2-oxyd.** Red. zu Metall durch H_2 i. Ggw. v. NiO . K. Grassmann, E. J. Kohlmeier, **222**, 257.
- 2-Cer-3-sulfat.** Doppelsalze m. K_2SO_4 ; Löslichkeitsgleichgew. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. Schackmann, **220**, 389.
- Chalkogenide** v. Mangan; Magnetismus. H. Haraldsen, W. Klemm, **220**, 183.
- Chlor.** Einw. a. blaues Ultramarin. K. Leschewski, H. Möller, E. Podschus, **220**, 317.
- Einw. a. Selenstickstoff. W. Schrecker, H. E. Schwarzkopf, **221**, 193.
- Chloressigsäure.** Sdpp. u. Leitverm. d. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 289.
- Chlorsäure.** Oxydation v. Salpetrigsäure; Rk.-Kinetik. W. G. Lowe, D. J. Brown, **221**, 173.
- Chlorwasserstoff.** Einfl. a. Krist.-geschw. v. Eis. G. Tammann, A. Büchner, **222**, 371.
- Einw. a. Borbromid. E. Wiberg, U. Heubaum, **222**, 98.
- Einw. a. Selenstickstoff. W. Strecker, H. E. Schwarzkopf, **221**, 193.
- Chlorwasserstoffsäure.** Gelbfärbung durch Selenverbb. H. Ditz, F. Ullrich, **221**, 33.

- Chrom-2-Ammonium-1-hydroxy-2-oxalat (Cr^{III}).** Absorptionsspektrum. G. Spacu, J. G. Murgulescu, M. Vancea, **220**, 1.
- Chrom-1-Ammonium-2-oxalat-Hydrat (Cr^{III}).** Absorptionsspektrum. G. Spacu, J. G. Murgulescu, M. Vancea, **220**, 1.
- 2-Chrom-4-Ammonium-2-hydroxy-4-oxalat-4-Hydrat.** Absorptionsspektrum. G. Spacu, J. G. Murgulescu, M. Vancea, **220**, 1.
- 2-Chrom-3-Barium-12-hydroxyd.** R. Scholder, R. Pätsch, **220**, 411.
- Chrom-3-borfluorid-6-Ammoniak.** Therm. Zerfall, D. G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
- Chrom-2-bromid.** Darst., Smp. W. Fischer, R. Gewehr, **222**, 303.
- Chrom-6-carbonyl.** Dampfdruck, Subl.-wärme, Kp., D. W. Hieber, E. Romberg, **221**, 332.
- Darst., Bldgs.-mechanismus. W. Hieber, E. Romberg, **221**, 321.
- Rk.-prodd. m. Pyridin, Phenanthrolin. W. Hieber, F. Mühlbauer, **221**, 337.
- Chrom-4-carbonyl-1-Phenanthrolin.** W. Hieber, F. Mühlbauer, **221**, 337.
- Chrom-3-carbonyl-3-Pyridin.** W. Hieber, F. Mühlbauer, **221**, 337.
- Chrom-4-carbonyl-2-Pyridin.** W. Hieber, F. Mühlbauer, **221**, 337.
- 2-Chrom-6-carbonyl-3-Pyridin.** W. Hieber, F. Mühlbauer, **221**, 337.
- 2-Chrom-7-carbonyl-5-Pyridin.** W. Hieber, F. Mühlbauer, **221**, 337.
- Chrom-3-carbonyl-1-Pyridin-1-Phenanthrolin.** W. Hieber, F. Mühlbauer, **221**, 337.
- Chrom-2-chlorid.** Darst., Smp. W. Fischer, R. Gewehr, **222**, 303.
- Chrom-3-chlorid.** Smp. W. Fischer, R. Gewehr, **222**, 303.
- Chrom-3-hydroxyd.** Lösl. i. NaOH-lsgg., Na-chromite. R. Scholder, R. Pätsch, **220**, 411.
- Chromion (Cr^{III}).** Hydratation, Potential, Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- Chromite v. Beryllium, Ca, Cu, Cd, Pb; Magnetismus während d. Bldg.** H. Kittel, **222**, 1.
- v. Natrium; Darst., Lösl.-gleichgew. R. Scholder, R. Pätsch, **220**, 411.
- Chrom-3-Kalium-3-oxalat (Cr^{III}).** Absorptionsspektrum. G. Spacu, J. G. Murgulescu, M. Vancea, **220**, 1.
- Chrom-3-Natrium-6-hydroxyd.** Darst., Lösl. R. Scholder, R. Pätsch, **220**, 411.
- Chrom-4-Natrium-7-hydroxyd-1-Hydrat.** R. Scholder, R. Pätsch, **220**, 411.
- Chrom-5-Natrium-8-hydroxyd-4-Hydrat.** Darst., Lösl. R. Scholder, R. Pätsch, **220**, 411.
- 2-Chrom-3-oxyd.** Adsorption v. H₂ an aktive Formen. H. W. Kohlschütter, **220**, 370.
- Gemische m. Fe₂O₃; Existenzgebiete d. b. Red. auftretenden Phasen. E. Jenckel, **220**, 377.
- Magnetismus, D., Farbe s. Gemische m. BeO, CaO, CuO, CdO, PbO; Änderung b. Erhitzen (Chromitbldg.). H. Kittel, **222**, 1.
- 2-Chrom-3-Strontium-12-hydroxyd.** R. Scholder, R. Pätsch, **220**, 411.
- Chrom-1-sulfat.** Einw. a. Per-Rhenat. H. Hölemann, **220**, 33.

D

- Dampf v. tern. Gemischen; Ber. d. Zusammensetzg.** I. Kritschewsky, J. Kasarnowsky, **220**, 67.
- Dampfdichte v. Schwefel-1-oxyd.** P. W. Schenk, H. Platz, **222**, 177.
- Dampfdruck v. Ammoniak a. Metallborfluorid-Ammoniakaten (Cd- u. Zn-salz).** G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
- v. Bor-3-fluorid-1-Ammoniak. G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
- v. Borsäure u. Borsäurelsgg. H. Menzel, H. Schulz, H. Deckert, **220**, 49.
- d. Carbonyle v. Chrom, Molybdän, Wolfram. W. Hieber, E. Romberg, **221**, 332.
- v. Jod-5-fluorid. O. Ruff, A. Braidà, **220**, 43.
- v. Kohlen-1-ox-2-fluorid. O. Ruff, G. Miltschitzky, **221**, 154.
- v. Rhenium-6-fluorid. O. Ruff, W. Kwasnik, **220**, 96.
- v. Rheniumphosphiden. H. Haraldsen, **221**, 397.
- v. Sauerstoff a. adsorbiertem PdO. R. Schenck, F. Kurzen, **220**, 97.

- Dampfdruck** v. Selen- u. Tellur-6-fluorid. P. Henkel, W. Klemm, **222**, 65.
 — d. Wassers a. *ortho*- u. *meta*-Borsäure; Flüchtigkeit v. H_3BO_3 . A. Thiel, H. Siebeneck, **220**, 236.
 — d. Wassers b. Permutiten. E. Gruner, **221**, 142.
Dialysenkoeffizient. Bezz. z. Hydratation v. Metallionen. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
 — v. Ionen d. Sauerstoffsäuren. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 317.
 — v. Kobaltaminen (Co^{III}). H. Brintzinger, H. Osswald, **222**, 312.
 — v. Komplexcyaniden; Anwdg. z. Ber. v. Anionengewichten. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 177.
 — v. Sulfosalzen; Anwdg. z. Best. d. Anionengewichts. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 172.
Diazoamidobenzol. Salze m. Hg^{II} , Cu^I , Cu^{II} , Ag; Einw. a. Hg mit u. ohne Luft. G. W. Watt, W. C. Fernelius, **221**, 187.
Dichte v. Bleioxyden b. versch. Behandlung. J. Hoffmann, **221**, 363.
 — v. Borfluorid-Amminen, -Hydraten u. anderen Fluoriden. G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
 — v. Borsäurelsgg. A. v. Endrédy, **222**, 285.
 — v. Calcium-Mangan-*meta*-silicat-gemischen. E. Voos, **222**, 201.
 — v. Carbonaten (krist.). A. Lemke, W. Biltz, **220**, 312.
 — v. Carbonylen d. Cr, Mo, W. W. Hieber, E. Romberg, **221**, 322.
 — v. Cer-4-fluorid. W. Klemm, P. Henkel, **220**, 180.
 — v. Jod-5-fluorid. O. Ruff, A. Braida, **220**, 43.
 — v. Kobalt-Kaliumcyanid u. ähnl. Komplexverb. P. R. Rây, T. Gupta-chaudhuri, **220**, 154.
 — v. Kohlen-1-*oxy*-2-fluorid. O. Ruff, G. Miltschitzky, **224**, 154.
 — v. Magnesium-Kaliumchloridschmelzen. S. Karpatschoff, A. Stromberg, **222**, 78.
 — v. Oxydgemischen ($Cr_2O_3 + BeO$, CaO , CuO , CdO , PbO); Änderung b. Erhitzen. H. Kittel, **222**, 1.
 — v. Radiumverb. O. Hönigschmid, R. Sachtleben, **221**, 65.
 — v. Rheniumphosphiden. H. Haraldsen, **221**, 397.
 — v. Wolfram-6-fluorid u. Osmium-8-fluorid. P. Henkel, W. Klemm, **222**, 67.
 — v. Zirkon- u. Hafnium-4-fluorid. G. v. Hevesy, W. Dullenkopf, **221**, 161.
Diffusionskoeffizient. Anwdg. z. Konst.-best. v. *Hetero-Poly*-Säuren. A. Rosenheim, **220**, 73.
Diphenylamin, Einw. a. $TiCl_4$. O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
Disproportionierung v. $BCl_2(OCH_3)$ u. $BCl(OCH_3)_2$. E. Wiberg, W. Sütterlin, **222**, 92.
Dissoziation v. Alkoholen u. Phenolen i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 225.
Dissoziationsdruck v. *ortho*- u. *meta*-Borsäure. A. Thiel, H. Siebeneck, **220**, 236.
Dysprosium. Absorptionsspektrum d. Salze. W. Prandtl, K. Scheiner, **220**, 107.

E

- Eis** (D_2O). Kristallisationsgeschw., lin. G. Tammann, A. Büchner, **222**, 12.
 — aus schwerem Wasser; Schmelz- und Umwandlungslinien d. versch. Eisarten. G. Tammann, G. Bandel, **221**, 391; s. auch Wasser.
Eisen. Gleichgew., het., i. d. Systst. Fe-M-O (M = Be, Mg, Mn, Zn, Al, Zr, Si, P). E. Jenckel, **220**, 377.
 — Legg. m. Kohlenstoff u. Kupfer; Korrosion. G. Tammann, K. L. Dreyer, **221**, 124.
 — Legg., tern., m. Chrom u. Silicium; Lösungsverm. f. Kohle. O. Lucas, H. Wentrup, **220**, 329.
 — Oxydation b. gleitender Reibung. F. Roll, W. Pulewka, **221**, 177.
Eisen-1-carbonat (Fe^{II} , Eisenspat). Darst., D. A. Lemke, W. Biltz, **220**, 312.
Eisen-3-chlorid. Mischkryst. m. Ammoniumchlorid; Instabilität. A. Benrath, H. Schlackmann, **221**, 418.
Eisen-6-cyanidion (Fe^{II}). Dialysekoeff., Anionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 177.

- Eisen-6-cyanidion** (Fe^{III}). Dialysekoeff., Anionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 177.
- Eisenion** (Fe^{II} u. Fe^{III}). Hydratation, Potential, Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- Eisen-2-jodid**. Darst., Smp. W. Fischer, R. Gewehr, **222**, 303.
- Eisenoxyde**. Primärrk. m. C. W. Baukloh, R. Durrer, **222**, 189.
- 2-Eisen-3-oxyd**. Bldg. b. Reiboxydation v. Eisen. F. Roll, W. Pulewka, **221**, 177.
— Reduktion i. Ggw. anderer Oxyde; Zustandsfelder d. entstehenden Oxyde u. Verbb. E. Jenckel, **220**, 377.
- 3-Eisen-4-oxyd**. Bldg. v. Reiboxydation v. Eisen. F. Roll, W. Pulewka, **221**, 177.
- Eisen-ortho-phosphat** (Fe^{III}). Lösl. i. H_3PO_4 -lsg., Komplexbldg. i. Ggw. v. Cl' . K. A. Jensen, **221**, 1.
- Eisen-1-sulfat**. Einw. a. *Per*-Rhenat. H. Hölemann, **220**, 33.
— Gew. s. Komplexions. H. Brintzinger, H. Osswald, **221**, 21.
— Katalysator d. Zerfalls v. H_2O_2 i. Ggw. v. Na_2WO_4 . B. A. Konowalowa, **222**, 81.
- Eisen-hypo-sulfit-2-Pyridin**, $\text{FeS}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. R. Scholder, G. Denk, **222**, 41.
- Eisen-5thionat** (Fe^{II}). Darst. a. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ u. $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$. O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.
- Eisen-Vanadin-cyanidsol** (Fe^{II} , V^{III}). S. Bodforss, K. J. Karlsson, H. Sjödin, **221**, 382.
- Eiweißfehler** v. Indikatoren (Methylorange). A. Thiel, G. Schulz, **220**, 225.
- Erbium**. Absorptionsspektrum d. Salze. W. Prandtl, K. Scheiner, **220**, 107.
- Erden, seltene**. Absorptionsspektren. W. Prandtl, K. Scheiner, **220**, 107.
- Erstarrungslinie** v. Kupfer-Galliumlegg. F. Weibke, **220**, 293.
— v. Kupfer-Indiumlegg. F. Weibke, H. Eggers, **220**, 273.
— v. Silber-Indiumlegg. F. Weibke, H. Eggers, **222**, 145.
- Essigsäure**. Sdpp. u. Leitverm. d. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 289.
- Europium**. Absorptionsspektrum d. Salze. W. Prandtl, K. Scheiner, **220**, 107.
- Eutektische Kristallisation** v. Piperonal-Azobenzolschmelzen. A. A. Botschwar, **220**, 334.

F

- Farbe** v. Oxydgemischen ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{BeO}$, CaO , CuO , CdO , PbO); Änderung b. Erhitzen. H. Kittel, **222**, 1.
- Flüchtigkeit** v. Borsäure. A. Thiel, H. Siebeneck, **220**, 236.
- Flüssigkeitsgemische, ternäre**. Ber. d. Zusammensetzg. d. Dampfes. I. Kritschewsky, J. Kasarnowsky, **220**, 67.
- Fluor**. Einw. a. Jod. O. Ruff, A. Braida, **220**, 43.
— Einw. a. Kohlen-*I*-oxyd; Bldg. v. COF_2 . O. Ruff, G. Miltschitzky, **221**, 154.
- Fluorwasserstoff**. Darst. v. wasserfreiem HF. Sdp. u. Leitverm. d. Lsgg. v. Alkoholen u. Phenolen i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 225.
- Fluorwasserstoff, flüssiger**. Sdpp. u. Leitverm. d. Lsgg. v. org. SS. i. HF. W. Klatt, **222**, 289.
- Fumarsäure**. Sdpp. u. Leitverm. d. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 289.

G

- Gadolinium**. Absorptionsspektrum d. Salze. W. Prandtl, K. Scheiner, **220**, 107.
- Gallium**. Legg., bin., m. Kupfer; Erstarrungsdiagramm, Kleingef., Röntgenogramme. F. Weibke, **220**, 293.
— Nachw. m. Chinalizarin, auch neben Zn u. Al. E. Pietsch, W. Roman, **220**, 219.
- Gefrierpunkt** d. Lsg. v. Kobalt-Kaliumcyanid (Co^{III}) u. ähnl. Komplexverbb. P. R. Rây, T. Guptachaudhuri, **220**, 154.
- Sulfo-Germanat**. Dialysenkoeff., Anionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 172.
- Germanium-4-fluorid**. Magnetismus. P. Henkel, W. Klemm, **222**, 70.
- Giftwirkung** v. β -Naphthochinon a. d. Lsgs.-geschw. v. Al i. HCl. E. Jenckel, E. Bräucker, **221**, 249.

- Gleichgewicht, heterogenes, d. Erstarrung u. Umwandlung v. Silber-Indium-**
 legg. F. Weibke, H. Eggers, **222**, 145.
- d. Lösl. v. Bariumhydroxyd-Hydraten i. NaOH-lsgg. R. Scholder, R. Pätsch, **222**, 135.
- d. Lösl. v. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ u. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ i. fl. Ammoniak. M. A. Portnow, B. B. Wasiliew, **221**, 149.
- d. Lösl. v. Mischkristst. v. $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A. Benrath, W. Thiemann, **221**, 423.
- d. Lösl. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. Schackmann, **220**, 389.
- d. Lösl. i. Syst. $\text{MnCl}_2\text{-LiCl-H}_2\text{O}$. H. Benrath, **220**, 145.
- zw. Mischkristst. v. Ammoniumchlorid m. FeCl_3 od. MnCl_2 u. Lsg. A. Benrath, H. Schackmann, **221**, 418.
- v. Phosphordampf m. Rheniumphosphiden. H. Haraldsen, **221**, 397.
- d. Rk. $2\text{PdO} \rightleftharpoons 2\text{Pd} + \text{O}_2$ bei Adsorption d. Feststoffe durch SiO_2 u. Al_2O_3 . R. Schenck, F. Kurzen, **220**, 97.
- d. Schmelzens i. Syst. $\text{CaSiO}_3\text{-MnSiO}_3$. E. Voos, **222**, 201.
- d. Systst. Fe-M-O ($\text{M} = \text{Be, Si, Mn, Mg, Al, Cr, P, Zn}$); Existenzgebiete d. versch. Oxyde u. sonstigen Verbb. E. Jenckel, **220**, 377.
- i. Syst. $\text{NaOH} + \text{K} \rightleftharpoons \text{KOH} + \text{Na}$. F. Halla, H. Tompa, **221**, 18.
- Glutarsäure.** Sdpp. u. Leitverm. d. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 289.
- Glycerin.** Einfl. a. Krist.-geschw. v. Eis. G. Tammann, A. Büchner, **222**, 371.
- Sdp. u. Leitverm. s. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 225.
- Gold-2-Antimon.** Bldgs.-wärme. W. Biltz, H. U. v. Vogel, **220**, 113.
- Gold-1-Zinn.** Bldgs.-wärme. W. Biltz, H. U. v. Vogel, **220**, 113.
- Gold-2-Zinn.** Bldgs.-wärme. W. Biltz, H. U. v. Vogel, **220**, 113.
- Gold-1-Zink.** Bldgs.-wärme. W. Biltz, H. U. v. Vogel, **220**, 113.
- Gold-3-Zink.** Bldgs.-wärme. W. Biltz, H. U. v. Vogel, **220**, 113.
- 3-Gold-1-Zink.** Bldgs.-wärme. W. Biltz, H. U. v. Vogel, **220**, 113.
- Grignardreagenz.** Rk. m. Metallchloriden u. CO unter Bldg. v. Metallcarbo-nylen. W. Hieber, E. Romberg, **221**, 321.

H

- Härte v. Stahl; Unterscheidg. v. Ausscheidungs- u. Martensithärtg.** F. Sauerwald, H. Gross, **221**, 159.
- Hafnium-4-fluorid.** Darst., D., Kristallform, Leitverm.; Trenng. v. Zirkonfluorid. G. v. Hevesy, W. Dullenkopf, **221**, 161.
- Halogenwasserstoff.** Einw. a. Borhalogenide. E. Wiberg, U. Heubaum, **222**, 98.
- Heteropoly-Säuren.** Konst. E. H. Riesenfeld, M. Tobiank, **221**, 287.
- Holmium.** Absorptionsspektrum d. Salze. W. Prandtl, K. Scheiner, **220**, 107.
- Hydratation v. Metallionen, best. a. Dialysenkoeff.; Bez. z. Pot. d. Ionen.** H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- Hydrazinultramarin.** K. Leschewski, H. Möller, E. Podschus, **220**, 317.
- Hydrochinon.** Sdp. u. Leitverm. s. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 225.
- Hydrolyse v. Dithionsäure; Rk.-geschw. b. versch. Temp. u. H^+ -Konz.** J. Meyer, **222**, 337.
- Hydrosol v. Eisen-Vanadin-cyanid.** S. Bodforss, K. J. Karlsson, H. Sjödin, **221**, 382.
- Hydrosulfit ($\text{S}_2\text{O}_4''$) s. Hypo-Sulfit.**
- Hyposulfit s. Hypo-Sulfit.**

I, J

- Indikatoren.** Eiweißfehler. A. Thiel, G. Schulz, **220**, 225.
- Indium.** Legg., bin., m. Kupfer; Erstarrungsdiagramm, Kleingef., Röntgenogramme. F. Weibke, H. Eggers, **220**, 273.
- Legg., bin., m. Silber, Zustandsdiagramm, Gefüge. F. Weibke, H. Eggers, **222**, 145.
- Nachw. m. Chinalizarin, auch neben Zn u. Al. E. Pietsch, W. Roman, **220**, 219.
- Ionengewicht s. Anionen- u. Kationengewicht.**

- Ionenradius v. Metallionen;** Bezz. z. Potential u. z. Hydratation. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- Isomerie v. Nickelsulfat-2-Thiosemicarbazid.** K. A. Jensen, **221**, 11.
- v. Palladium-Thiosemicarbazidverbb. K. A. Jensen, **221**, 6.
- Isopoly-Säuren.** Konst. E. H. Riesenfeld, M. Tobiank, **221**, 287.
- Isothermen d. Lösl. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.** W. Schröder, H. Schackmann, **220**, 389.
- Jod.** Verh. geg. Wasserstoff-per-oxyd; Rk.-kinetik d. Riesenfeldprobe. H. A. Liebhafsky, **221**, 25.
- Jodate.** Mol.-Gew. i. Lsg., Konst. M. R. Nayar, T. R. Gairola, **220**, 163.
- Ramanspektren, Konst. M. R. Nayar, P. Sharma, **220**, 169.
- Jod-5-fluorid.** Darst., phys. u. chem. Eigensch. O. Ruff, A. Braidia, **220**, 43.
- Jod-1-oxy-3-fluorid.** Darst., Verh. O. Ruff, A. Braidia, **220**, 43.
- Jodion.** Best., maßanalyt., auch i. Ggw. v. Cl' m. Ag' u. Indikatoren. E. A. Kocsis, **221**, 318.
- Verh. gegen Peroxyverbb. Rk.-kinetik d. Riesenfeldprobe. H. A. Liebhafsky, **221**, 25.
- Jodsäure.** Mol.-Gew. i. Lsg., Konst. M. R. Nayar, T. R. Gairola, **220**, 163.
- Ramanspektrum, Konst. M. R. Nayar, P. Sharma, **220**, 169.
- Jodwasserstoff.** Einw. a. *Per*-Rhenat. W. F. Jakób, B. Jeżowska, **220**, 16.

K

- Kalium.** Umwandlungsprodukte. G. v. Hevesy, W. Dullenkopf, **221**, 167.
- 2-Kalium-2-aluminat-3-Hydrat.** Darst., Wassergeh., Konst. P. Jucaitis, **220**, 257.
- Kaliumamid.** Einw. a. Schwefel i. fl. Ammoniak. F. W. Bergstrom, **221**, 113.
- Kaliumammonosulfit** s. Kaliumsulfazylat.
- Kaliumammonosulfoxylat** s. Kaliumsulfazylit.
- Kaliumchlorid.** Zähigkeit u. D. s. fl. Gemische m. MgCl_2 ; Existenz v. MgK_2Cl_4 i. d. Schmelze. S. Karpatschhoff, A. Stromberg, **222**, 78.
- Kaliumdiphenylamid.** O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
- Kaliumhydroxyd.** Gleichgew.: $\text{KOH} + \text{Na} \rightleftharpoons \text{K} + \text{NaOH}$. F. Halla, H. Tompa, **221**, 18.
- Kaliumion.** Hydratation, Potential, Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- Kaliumjodat.** Ramanspektren, Konst. M. R. Nayar, P. Sharma, **220**, 169.
- Kalium-per-manganat.** Mischkristst. m. BaSO_4 ; Bldg. b. Fällg. v. Ba'' m. SO_4'' . Z. Karaoglanov, **222**, 249.
- Kaliumnitrat.** Einw. a. blaues Ultramarin; Basenaustausch. K. Leschewski, H. Möller, E. Podschus, **220**, 317.
- Kalium-per-rhenat.** Red. durch HJ. W. F. Jakób, B. Jeżowska, **220**, 16.
- Verh. geg. Reduktionsmittel; Best. durch potentiometr. Maßanalyse. H. Hölemann, **220**, 33.
- Kaliumsulfat.** Doppelsalze m. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$; Löslichkeitsgleichgew. i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. Schackmann, **220**, 389.
- Kaliumsulfazylat, S(NK)_2 .** Bldg. a. S u. KNH_2 i. fl. NH_3 . F. W. Bergstrom, **221**, 113.
- Kaliumsulfazylit, S(NHK)_2 .** Bldg. a. Schwefel u. Kaliumamid i. fl. NH_3 . F. W. Bergstrom, **221**, 113.
- Kalium-poly-sulfid.** Bldg. a. Schwefel u. Kaliumamid i. fl. NH_3 . F. W. Bergstrom, **221**, 113.
- Lsgs.-verm. s. Lsgg. f. CuS . R. Hölftje, J. Beckert, **222**, 240.
- Kaliumtrithiosulfazylat, $\text{S}_4(\text{NK})_2$.** Bldg. a. S u. KNH_2 i. fl. NH_3 . F. W. Bergstrom, **221**, 113.
- Kaliumultramarin.** K. Leschewski, H. Möller, E. Podschus, **220**, 317.
- Kalium-meta-vanadat.** Umwandlg. i. *Poly*-Vanadate durch Säuren. K. F. Jahr, G. Jander, **220**, 201.
- 2-Kalium-5-Hydro-1-5vanadat-Hydrat.** K. F. Jahr, G. Jander, **220**, 201.
- 3-Kalium-4-Hydro-1-5vanadat-Hydrat.**—K. F. Jahr, G. Jander, **220**, 201.
- Kalorimeter** s. Calorimeter.

- Katalyse d. Wasserstoff-*per*-oxydzersetzung durch FeSO_4 u. Na_2WO_4 ; Rk.-verlauf u. -mechanismus. B. A. Konowalowa, **222**, 81.
- d. Zerfalls v. Dithionsäure. J. Meyer, **222**, 337.
- Keime. Einfl. a. d. Kristallisation unterkühlter Schmelzen. J. Meyer, W. Pfaff, **222**, 382.
- Per*-Kieselsäure, $\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. Darst., therm. Abbau. F. Krauss, C. Oettner, **222**, 345.
- Kobalt-2-Äthylendiammonium-6-bromid (Co^{II}). J. Meyer, K. Hoehne, **222**, 161.
- Kobalt-2-Äthylendiammonium-6-chlorid (Co^{II}). J. Meyer, K. Hoehne, **222**, 161.
- Kobalt-2-Äthylendiammonium-6-jodid. J. Meyer, K. Hoehne, **222**, 161.
- Kobaltamine (Co^{III}). 6-Ammoniak-Kobalt-3-borfluorid; therm. Zerfall, D. G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
- Dialysenkoeff., Mol.-Gew. i. Lsg. H. Brintzinger, H. Osswald, **222**, 312.
- Salze m. Antimonyl-weinsäure. J. V. Dusbyk, T. Berger, **221**, 367.
- Kobalt-1-Ammonium-4-cyanid-2-Hydrat (Co^{III}). P. R. Rây, T. Guptachaudhuri, **220**, 154.
- 2-Kobalt-1-Barium-8-cyanid-7,5-Hydrat (Co^{III}). P. R. Rây, T. Guptachaudhuri, **220**, 154.
- 2-Kobalt-3-Blei-2-oxy-8-cyanid-4-Hydrat (Co^{III}). P. R. Rây, T. Guptachaudhuri, **220**, 154.
- Kobalt-3-borfluorid-6-Ammoniak. Therm. Zerfall, D. G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
- Kobalt-2-borfluorid-6-Hydrat. D. G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
- 2-Kobalt-1-Calcium-8-cyanid-7,5-Hydrat (Co^{III}). P. R. Rây, T. Guptachaudhuri, **220**, 154.
- Kobalt-1-carbonat (Kobaltspat). Darst., D. A. Lemke, W. Biltz, **220**, 312.
- Kobalt-2-chlorid-Hydrate. Löslichkeits-gleichgew. H. Benrath, **220**, 142.
- Kobalt-2-chlorid-4-Hydrat. Darst., Lösl. H. Benrath, **220**, 142.
- Kobalt-3-cyanid(-2-Hydrat). Darst., Komplexverbb. P. R. Rây, T. Guptachaudhuri, **220**, 154.
- Kobalt-1-Hydro-4-cyanid-2-Hydrat (Co^{III}). Darst., Gefrierp. d. Lsg., Rkk. P. R. Rây, T. Guptachaudhuri, **220**, 154.
- Kobalt-6-cyanidion (Co^{II}). Dialysekoeff., Anionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 177.
- Kobalt-6-cyanidion (Co^{III}). Dialysekoeff., Anionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 177.
- Kobalt-2-fluorid. Darst., Magnetismus. P. Henkel, W. Klemm, **222**, 73.
- Kobalt-3-fluorid. Darst., Magnetismus. P. Henkel, W. Klemm, **222**, 73.
- Kobalthalogenide (Co^{II}). Komplexverbb., Färbung. J. Meyer, K. Hoehne, **222**, 161.
- Kobaltion (Co^{II}). Hydratation, Potential, Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- Kobalt-1-Kalium-4-cyanid-2-Hydrat (Co^{III}). Darst., D., Mol.-Gew., Leitverm. P. R. Rây, T. Guptachaudhuri, **220**, 154.
- Kobalt-5-Kalium-4-cyanid-2-sulfit (Co^{III}). Dialysenkoeff., Mol.-Gew. i. Lsg. H. Brintzinger, H. Osswald, **222**, 312.
- Kobalt-3-Kalium-3-oxalat (Co^{III}). Absorptionsspektrum. G. Spacu, J. G. Murgulescu, M. Vancea, **220**, 1.
- Kobalt-2-Kalium-1-hydroxy-2-oxalat (Co^{III}). Konst., Leitverm., Lichtabsorption, Absorptionsspektrum, Umwandlg. G. Spacu, J. G. Murgulescu, M. Vancea, **220**, 1.
- Kobalt-1-Kalium-2-oxalat-Hydrat. Absorptionsspektrum. G. Spacu, J. G. Murgulescu, M. Vancea, **220**, 1.
- Kobalt-4-Lithium-6-bromid-12-Hydrat (Co^{II}). J. Meyer, K. Hoehne, **222**, 161.
- Kobalt-1-Lithium-4-cyanid-5,5-Hydrat (Co^{III}). P. R. Rây, T. Guptachaudhuri, **220**, 154.
- Kobalt-1-Natrium-4-cyanid-3-Hydrat (Co^{III}). P. R. Rây, T. Guptachaudhuri, **220**, 154.
- Kobalt-3-Natrium-6-nitrit (Co^{III}). Dialysenkoeff., Mol.-Gew. i. Lsg. H. Brintzinger, H. Osswald, **222**, 312.

- 2-Kobalt-3-oxalat** (Co^{III}). Komplexverbb. G. Spacu, J. G. Murgulescu, M. Vancea, **220**, 1.
- Kobaltoxyde**. Primärrk. m. C. W. Baukloh, R. Durrer, **222**, 189.
- 3-Kobalt-4-oxyd**. Rk. m. SiO_2 i. festem Zustand; Einfl. d. Uwdlgg. a. d. Rk.-geschw. J. A. Hedvall, G. Schiller, **221**, 97.
- Kobalt-1-Propylendiammonium-4-chlorid-3-Hydrat**. J. Meyer, K. Hoehne, **222**, 161.
- Kobalt-1-Silber-4-cyanid-2-Hydrat** (Co^{III}). P. R. Rây, T. Guptachaudhuri, **220**, 154.
- 2-Kobalt-1-Strontium-8-cyanid-5,5-Hydrat** (Co^{III}). P. R. Rây, T. Guptachaudhuri, **220**, 154.
- Kobalt-1-sulfat**. Gew. s. Komplexions. H. Brintzinger, H. Osswald, **221**, 21.
- Kobalt-hypo-sulfit-2-Pyridin**, $\text{CoS}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. R. Scholder, G. Denk, **222**, 41.
- Kobaltsulfoxylat**. Darst., Analyse, Zerfall, Rkk. R. Scholder, G. Denk, **222**, 17.
- Kobaltsulfoxylat-1-Schwefel-2-oxyd**. R. Scholder, G. Denk, **222**, 17.
- Kohlen-1-oxyl-2-fluorid**. Darst., Phys. u. chem. Eigensch. O. Ruff, G. Miltschitzky, **221**, 154.
- Kohlen-1-oxyd**. Bldg. b. Rk. v. Metalloxyden m. Kohlenstoff. W. Baukloh, R. Durrer, **222**, 189.
- Einw. a. Fluor od. Silber-2-fluorid, Bldg. v. COF_2 . O. Ruff, G. Miltschitzky, **221**, 154.
- Einw. a. Metallchloride i. Grignardreagenz; Bldg. v. Carbonylen. W. Hieber, E. Romberg, **221**, 321.
- Kohlen-2-oxyd**. Bldg. b. Rk. zw. Metalloxyden u. Kohlenstoff; Bldg. durch Primärrk. W. Baukloh, R. Durrer, **222**, 189.
- Kohlenstoff**. Lösl. i. Eisen-Chrom-Silicium-legg. O. Lucas, H. Wentrup, **220**, 329.
- Rk. m. Metalloxyden in fester Form. W. Baukloh, R. Durrer, **222**, 189.
- Kohlenstoff-4-fluorid**. Smp., Anwdg. als Sperrflüssigkeit b. tiefen Temp. P. Henkel, W. Klemm, **222**, 67.
- Kolloidlösung** v. Eisen-Vanadin-cyanid. S. Bodforss, K. J. Karlsson, H. Sjödin, **221**, 382.
- Komplexbildung** v. Eisen- u. Aluminiumphosphat. K. A. Jensen, **221**, 1.
- Komplexsalze** v. Kobalthalogeniden (Co^{II}). J. Meyer, K. Hoehne, **222**, 161.
- Konstitution** d. Alkalialuminate. P. Jucaitis, **220**, 257.
- v. Chromiten. R. Scholder, R. Pätsch, **220**, 411.
- v. Jodsäure u. Jodaten. M. R. Nayar, T. R. Gairola, **220**, 163.
- v. Jodsäure u. Jodaten nach Ramanspektren. M. R. Nayar, P. Sharma, **220**, 169.
- v. Kobaltoxalatkomplexen (Co^{III}). G. Spacu, J. G. Murgulescu, M. Vancea, **220**, 1.
- v. *Hypo*-Phosphorsäure. A. Hantzsch, **221**, 63.
- v. *Iso*- u. *Hetero-poly*-Säuren. E. H. Riesenfeld, M. Tobiank, **221**, 287.
- v. *Hetero-Poly*-Säuren. A. Rosenheim, **220**, 73.
- v. *Per*-Silicaten. F. Krauss, C. Oettner, **222**, 345.
- v. Ultramarin. K. Leschewski, H. Möller, E. Podschus, **220**, 317.
- Korrosion** v. Stahl, gekupfert. G. Tammann, K. L. Dreyer, **221**, 124.
- Kleingefüge** v. Kupfer-Galliumlegg. F. Weibke, **220**, 293.
- v. Kupfer-Indiumlegg. F. Weibke, H. Eggers, **220**, 273.
- v. Silber-Indiumlegg. F. Weibke, H. Eggers, **222**, 145.
- Kristallform** v. *ortho*-Borsäure. H. Menzel, H. Schulz, H. Deckert, **220**, 49.
- v. Hafnium- u. Zirkonfluorid. G. v. Hevesy, W. Dullenkopf, **221**, 161.
- v. Calcium-*meta*-silicat u. s. Gemischen m. Mangan-*meta*-silicat. E. Voos, **222**, 201.
- v. Kupfer-Galliumlegg. F. Weibke, **220**, 293.
- v. Kupfer-Indiumlegg. F. Weibke, H. Eggers, **220**, 273.
- Kristallisation** v. unterkühlten Schmelzen; Einfl. v. Keimen. J. Meyer, W. Pfaff, **222**, 382.
- Kristallisation**, eutektische, v. Piperonal-Azobenzolschmelzen. A. A. Botschwar, **220**, 334.
- Kristallisationsgeschwindigkeit**, lineare, v. Eis i. wäßr. Lsgg. G. Tammann, A. Büchner, **222**, 371.

- Kristallisationsgeschwindigkeit, lineare**, v. Eis aus gewöhnl. u. schwerem Wasser. G. Tammann, A. Büchner, **222**, 12.
- Kristalloptik** v. Aluminiumoxyd-Hydraten. G. Assarsson, **222**, 321.
- v. Mangan-Calcium-*meta*-silicat-mischkristallen. E. Voos, **222**, 201.
- Kupfer**. Legg., bin., m. Gallium; Erstarrungsdiagramm, Kleingef., Röntgenogramme. F. Weibke, **220**, 293.
- Legg., bin., m. Indium; Erstarrungsdiagramm, Kleingef., Röntgenogramme. F. Weibke, H. Eggers, **220**, 273.
- Potential, galv., i. HCl i. Ggw. v. β -Naphthochinon; Abscheidung auf Al. E. Jenckel, E. Bräucker, **221**, 249.
- Kupfer-2-borfluorid-6-Hydrat**. D. G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
- Kupfer-2-borfluorid-4-Pyridin**. D. G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
- Kupfer-1-bromid-1-Phosphorwasserstoff**. R. Scholder, K. Pattock, **220**, 250.
- Kupfer-1-chlorid-1-Phosphorwasserstoff**. R. Scholder, K. Pattock, **220**, 250.
- Kupferchromit**. Magnetismus b. Bldg. H. Kittel, **222**, 1.
- Kupfer-4-cyanidion (Cu^{I})**. Dialysekoeff., Anionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 177.
- Kupfer-1-diazoamidobenzol**. G. W. Watt, W. C. Fernelius, **221**, 187.
- Kupfer-2-diazoamidobenzol**. G. W. Watt, W. C. Fernelius, **221**, 187.
- Kupfer-2-fluorid**. Darst., Magnetismus. P. Henkel, W. Klemm, **222**, 73.
- 3-Kupfer-1-Gallium**. F. Weibke, **220**, 293.
- 9-Kupfer-4-Gallium**. F. Weibke, **220**, 293.
- Kupfer-2-hydroxyd**. Verh. geg. NaOH i. Ggw. v. Halogenionen. R. Scholder, **220**, 209.
- Kupferion (Cu^{II})**. Hydratation, Potential, Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- Kupfer-1-jodid-2-Phosphorwasserstoff**. R. Scholder, K. Pattock, **220**, 250.
- Kupfer-5-Natrium-6-hydroxyd-1-bromid-7-Hydrat (Cu^{II})**. R. Scholder, **220**, 209.
- Kupfer-5-Natrium-6-hydroxyd-1-chlorid-7-Hydrat (Cu^{II})**. R. Scholder, **220**, 209.
- Kupfer-5-Natrium-6-hydroxyd-1-jodid-7-Hydrat**. R. Scholder, **220**, 209.
- Kupferoxyde**. Primärrk. m. C. W. Baukloh, R. Durrer, **222**, 189.
- Kupfer-1-oxyd**. Bldgs.-wärme, Lsgs.-wärme, Dissoziationswärme. W. Biltz, H. U. v. Vogel, **220**, 113.
- Magnetismus, D., Farbe s. Gemische m. Cr_2O_3 ; Änderung b. Erhitzen (Chromitbldg.). H. Kittel, **222**, 1.
- Magnetismus s. Gemische m. Fe_2O_3 ; Änderung während Erhitzung. H. Kittel, **221**, 49.
- Rk. m. SiO_2 i. festem Zustand; Einfl. d. Uwdlgg. a. d. Rk.-geschw. J. A. Hedvall, G. Schiller, **221**, 97.
- 2-Kupfer-1-oxyd**. Bldgs.-wärme, Lsgs.-wärme. W. Biltz, H. U. v. Vogel, **220**, 113.
- Kupfersulfat**. Gew. s. Komplexions. H. Brintzinger, H. Osswald, **221**, 21.
- Kupfer-1-sulfid**. Lösl. i. Alkali-*poly*-sulfid-lsgg. R. Höltje, J. Beckert, **222**, 240.

L

- Lanthan**. Best., spektroskop., m. Bogenspektrum. H. Bauer, **221**, 209.
- Lanthanion**. Hydratation, Potential, Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- Legierungen, binäre**, v. Kupfer m. Gallium; Erstarrungsdiagramm, Kleingef., Röntgenogramme. F. Weibke, **220**, 293.
- v. Kupfer u. Indium; Erstarrungsdiagramm, Kleingef., Röntgenogramme. F. Weibke, H. Eggers, **220**, 273.
- v. Rhenium u. Phosphor. H. Haraldsen, **221**, 397.
- v. Silber u. Indium; Zustandsdiagramm, Gefüge. F. Weibke, H. Eggers, **222**, 145.
- Legierungen, ternäre**, v. Eisen-Chrom-Silicium; Lösungsverm. f. Kohlenstoff. O. Lucas, H. Wentrup, **220**, 329.
- v. Eisen, Kupfer, Kohlenstoff; Korrosion. G. Tammann, K. L. Dreyer, **221**, 124.

- Leitvermögen, elektrisches, v. Kobalt-Kaliumcyanid (Co^{III}).** P. R. Rây, T. Guptachaudhuri, **220**, 154.
- v. Kobaltoxalatkomplexen. G. Spacu, J. G. Murgulescu, M. Vancea, **220**, 1.
- d. Lsgg. v. Alkoholen u. Phenolen i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 225.
- v. Lsgg. org. SS. i. HF. W. Klatt, **222**, 289.
- v. Zirkon-4-fluorid. G. v. Hevesy, W. Dullenkopf, **221**, 161.
- Lichtabsorption v. Kobaltoxalat(Co^{III})- u. Chromoxalat-komplexen.** G. Spacu, J. G. Murgulescu, M. Vancea, **220**, 1.
- Lithiumchlorid.** Löslichkeitsgleichgew. i. Syst. $\text{LiCl-MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. H. Benrath, **220**, 145.
- Lithiumion.** Hydratation, Pot., Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- 2-Lithium-1-meta-silicat-1-Hydrat.** Darst., Verb. m. H_2O_2 . F. Krauss, C. Oettner, **222**, 345.
- Lithium-per-silicat-Hydrat, $\text{Li}_2\text{SiO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.** Darst., therm. Abbau. F. Krauss, C. Oettner, **222**, 345.
- Löslichkeit v. Bariumhydroxyd-Hydraten i. NaOH-lsgg. steigender Konz.** R. Scholder, R. Pätsch, **222**, 135.
- v. Eisenphosphat (Fe^{III}) i. Phosphorsäurelsgg. K. A. Jensen, **221**, 1.
- v. Kohlenstoff i. Fe-Cr-Si-legg. O. Lucas, H. Wentrup, **220**, 329.
- v. Kupfer-1-sulfid i. Alkali-poly-sulfidlsgg. R. Höltje, J. Beckert, **222**, 240.
- Löslichkeitsgleichgewicht zw. Calcium- u. Bariumnitrat u. fl. Ammoniak.** M. A. Portnow, B. B. Wassiliew, **221**, 149.
- d. Kobalt-2-chlorid-Hydrate. H. Benrath, **220**, 142.
- d. Mischkristst. v. Cadmiumsulfat-1-Hydrat u. Mangansulfat-1-Hydrat. A. Benrath, W. Thiemann, **221**, 423.
- i. Syst. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. W. Schröder, H. Schackmann, **220**, 389.
- i. Syst. $\text{MnCl}_2\text{-LiCl-H}_2\text{O}$. H. Benrath, **220**, 145.
- Lösungsgeschwindigkeit v. Aluminium i. HCl i. Ggw. v. β -Naphthochinon.** E. Jenckel, E. Bräucker, **221**, 249.

M

- Magnesiumäthylbromid.** Rk. m. Metallchloriden u. CO unter Bldg. v. Metallcarbonylen. W. Hieber, E. Romberg, **221**, 321.
- Magnesiumchlorid.** Zähigkeit u. D. s. fl. Gemische m. KCl; Existenz v. MgK_2Cl_4 i. d. Schmelze. S. Karpatschoff, A. Stromberg, **222**, 78.
- Magnesiumion.** Hydratation, Potential, Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- Magnesiumsulfat.** Gew. s. Komplexions. H. Brintzinger, H. Osswald, **221**, 21.
- Magnetismus d. Fluoride v. Cu, Ni, Co.** P. Henkel, W. Klemm, **222**, 73.
- d. Fluoride v. Ge, S, Se, Te, Mo, W, U. P. Henkel, W. Klemm, **222**, 70.
- d. Gemische v. Cr_2O_3 m. BeO, CaO, CuO, CdO, PbO während ihrer chem. Rk. H. Kittel, **222**, 1.
- d. Gemische v. Fe_2O_3 m. CdO, CuO od. PbO; Änderung durch Erhitzung während chem. Vereinigung. H. Kittel, **221**, 49.
- d. Manganchalkogenide. H. Haraldsen, W. Klemm, **220**, 183.
- v. Rheniumverbb. W. Schüth, W. Klemm, **220**, 192.
- v. Zinkoxyd, rot. A. Kutzelnigg, **221**, 46.
- Maleinsäure.** Sdpp. u. Leitverm. d. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 289.
- Malonsäure.** Sdpp. u. Leitverm. d. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 289.
- Mangan-2-borfluorid-6-Hydrat (Mn^{II}).** D. G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
- Mangan-1-carbonat (Manganspat).** Darst., D. A. Lemke, W. Biltz, **220**, 312.
- Mangan-2-chlorid.** Löslichkeitsgleichgew. i. Syst. $\text{MnCl}_2\text{-LiCl-H}_2\text{O}$. H. Benrath, **220**, 145.
- Mischkristst. m. Ammoniumchlorid; Instabilität. A. Benrath, H. Schackmann, **221**, 418.
- Mangan-2-chlorid-Hydrate.** Löslichkeitspolythermen. H. Benrath, **220**, 145.
- Manganion (Mn^{II}).** Hydratation, Potential, Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- Verh. geg. Ammoniumsulfidlsg. D. Totoiescu, **221**, 182.

- Mangan-1-Lithium-3-chlorid-2-Hydrat.** Lösl. u. Existenzgeb. i. Syst. MnCl_2 - $\text{LiCl-H}_2\text{O}$. H. Benrath, 220, 145.
- Mangan-1-Lithium-3-chlorid-5-Hydrat.** Lösl. u. Existenzgeb. i. Syst. MnCl_2 - $\text{LiCl-H}_2\text{O}$. H. Benrath, 220, 145.
- Mangan-2-Lithium-4-chlorid-2-Hydrat.** Lösl. u. Existenzgeb. i. Syst. MnCl_2 - $\text{LiCl-H}_2\text{O}$. H. Benrath, 220, 145.
- Mangan-2-Lithium-4-chlorid-4-Hydrat.** Lösl. u. Existenzgeb. i. Syst. MnCl_2 - $\text{LiCl-H}_2\text{O}$. H. Benrath, 220, 145.
- Mangan-4-Lithium-6-chlorid-10-Hydrat.** Lösl. u. Existenzgeb. i. Syst. MnCl_2 - $\text{LiCl-H}_2\text{O}$. H. Benrath, 220, 145.
- Manganoxyd.** Primärk. m. C. W. Baukloh, R. Durrer, 222, 189.
- Mangan-1-oxyd.** Darst., Magnetismus. H. Haraldson, W. Klemm, 220, 183.
— Gemische m. Fe_2O_3 ; Existenzgebiete d. b. Red. auftretenden Phasen. E. Jenckel, 220, 377.
- Mangan-1-selenid.** Darst., Magnetismus. H. Haraldsen, W. Klemm, 220, 183.
- Mangan-meta-silicat.** Darst., Smp., Smp. d. Gemische m. CaSiO_3 (Schmelzdiagramm), D., Röntgenogramm, Kristallgitter d. Gemische. E. Voos, 222, 201.
- Mangansulfat.** Gew. s. Komplexions. H. Brintzinger, H. Osswald, 221, 21.
- Mangansulfat-1-Hydrat.** Löslichkeitsgleichgew. s. Mischkristst. m. Cadmiumsulfat-1-Hydrat. A. Benrath, W. Thiemann, 221, 423.
- Mangan-1-sulfid.** Bldg. a. Mn^{II} u. Sulfidlg. D. Totoiescu, 221, 182.
— Darst., Magnetismus. H. Haraldsen, W. Klemm, 220, 183.
- Mangan-hypo-sulfit-2-Pyridin, $\text{MnS}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.** R. Scholder, G. Denk, 222, 41.
- Mangan-1-tellurid.** Darst., Magnetismus. H. Haraldsen, W. Klemm, 220, 183.
- Mannit.** Sdp. u. Leitverm. s. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, 222, 225.
- Maßanalyse.** Best. v. Jodion (auch i. Ggw. v. Cl') m. Ag' u. Indikatoren. E. A. Kocsis, 221, 318.
— Oxydimetrie v. Rheniumverbb. i. saurer u. alkal. Lsg. (Fe^{III} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{II}$, Ce^{IV}). W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, 222, 56.
- Maßanalyse, potentiometrische, v. Per-Rhenat.** H. Hölemann, 220, 33.
- Metalle.** Aktivierung. R. Schenck, F. Kurzen, 220, 97.
- Metallcarbonyle v. Chrom, Molybdän, Wolfram;** Darst., Bldgs.-mechanismus. W. Hieber, E. Romberg, 221, 321.
- Metallhydroxyde.** Amphoterer Verhalten. R. Scholder, 220, 209.
- Metallionen.** Hydratation, best. a. d. Dialysenkoeff. H. Brintzinger, Ch. Ratnarat, 222, 113.
- Metalloxyde.** Primärk. m. festem Kohlenstoff. W. Baukloh, R. Durrer, 222, 189.
- Methylalkohol.** Sdp. u. Leitverm. s. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, 222, 225.
- Methylfluorid.** Einw. a. Bor-3-chlorid. E. Wiberg, U. Heubaum, 222, 98.
- Methylorange.** Eiweißfehler. A. Thiel, G. Schulz, 220, 225.
- Minerale v. Blei;** Untersuchung auf Fremdelemente m. Bogenspektrum. S. Piña de Rubies, J. Doetsch, 222, 107.
— Synthese v. krist. Carbonaten. A. Lemke, W. Biltz, 220, 312.
- Mischkristalle v. Ammoniumchlorid m. Eisen-3-chlorid od. Mangan-2-chlorid;** Instabilität. A. Benrath, H. Schackmann, 221, 418.
— v. Bariumsulfat m. KMnO_4 . Z. Karaoglanov, 222, 249.
— v. Bariumsulfat m. KMnO_4 . H. G. Grimm, G. Wagner, 220, 31.
— v. Cadmiumsulfat-1-Hydrat u. Mangansulfat-1-Hydrat; Löslichkeitsgleichgew. A. Benrath, W. Thiemann, 221, 423.
— v. Calcium- u. Mangan-meta-silicat; Smp., D., Kristallgitter. E. Voos, 222, 201.
— v. Kupfer u. Gallium; Erstarrungs- u. Umwandlungslinien, Röntgenogramme. F. Weibke, 220, 293.
— v. Kupfer u. Indium; Erstarrungs- u. Umwandlungslinien; Röntgenogramme. F. Weibke, H. Eggers, 220, 273.
— v. Silber u. Indium; Existenzgebiete i. Zustandsdiagramm. F. Weibke, H. Eggers, 222, 145.
- Mischkristalle, anomale.** Bedeutung f. Bestimmung v. Gleichgew. i. gemischten Salzlsgg. A. Benrath, H. Schackmann, 221, 418.

- Molarraum** v. Borsäure i. Lsgg. A. v. Endrédy, **222**, 285.
Molekulargewicht v. Kobaltamminen (Co^{III}) i. Lsg. H. Brintzinger, H. Osswald, **222**, 312.
Molybdän-6-carbonyl. Dampfdruck, Subl.-wärme, Kp., D. W. Hieber, E. Romberg, **221**, 332.
 — Darst., Bldgs.-mechanismus. W. Hieber, E. Romberg, **221**, 321.
 — Rk.-prodd. m. Pyridin, Äthylendiamin, o-Phenanthrolin. W. Hieber, F. Mühlbauer, **221**, 337.
2-Molybdän-6-carbonyl-3-Äthylendiamin. W. Hieber, F. Mühlbauer, **221**, 337.
Molybdän-4-carbonyl-1-Phenanthrolin. W. Hieber, F. Mühlbauer, **221**, 337.
Molybdän-3-carbonyl-2-Pyridin. W. Hieber, F. Mühlbauer, **221**, 337.
Molybdän-3-carbonyl-3-Pyridin. W. Hieber, F. Mühlbauer, **221**, 337.
Molybdän-3-carbonyl-1-Pyridin-1-Phenanthrolin. W. Hieber, F. Mühlbauer, **221**, 337.
Molybdän-6-fluorid. Magnetismus. P. Henkel, W. Klemm, **222**, 70.
Molybdän-3-oxyd. Red. zu Metall durch H_2 i. Ggw. v. NiO od. CuO . K. Grassmann, E. J. Kohlmeyer, **222**, 257.
Poly-Molybdänsäuren. Konst. E. H. Riesenfeld, M. Tobiank, **221**, 287.
Meta-Molybdate. Konst. E. H. Riesenfeld, M. Tobiank, **221**, 287.
Para-Molybdate. Konst. E. H. Riesenfeld, M. Tobiank, **221**, 287.
Sulfo-Molybdat. Dialysenkoeff., Anionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 172.
Molybdate, komplexe. Konst. A. Rosenheim, **220**, 73.
Molybdatation. Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 317.

N

- β -Naphthochinon**. Einfl. a. d. Auflösungsgeschwindigkeit v. Aluminium i. HCl . E. Jenckel, E. Bräucker, **221**, 249.
Naphthol. Sdp. u. Leitverm. s. Lsgg. i. fl. HF . W. Klatt, **222**, 225.
Natrium. Schmelzgemisch m. NaOH ; Gleichgew. $\text{Na} + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{K} + \text{NaOH}$. F. Halla, H. Tompa, **221**, 18.
2-Natrium-2-aluminat-2,5-Hydrat. Darst., Wassergeh., Konst. P. Jucaitis, **220**, 257.
6-Natrium-2-aluminat-6-Hydrat. Darst., Wassergeh., Konst. P. Jucaitis, **220**, 257.
Natriumchlorid. Einfl. a. d. Krist.-geschw. v. Eis. G. Tammann, A. Büchner, **222**, 371.
3-Natrium-1-chromit-3-Hydrat. R. Scholder, R. Pätsch, **220**, 411.
4-Natrium-1-hydroxy-1-chromit-4-Hydrat. R. Scholder, R. Pätsch, **220**, 411.
5-Natrium-2-hydroxy-1-chromit-7-Hydrat. R. Scholder, R. Pätsch, **220**, 411.
Natriumeuprit s. Kupfer-Natrium-hydroxyd.
Natriumhydroxyd. Einfl. a. Krist.-geschw. v. Eis. G. Tammann, A. Büchner, **222**, 371.
 — Lsgs.-verm. d. Lsg. f. Bariumhydroxyd-Hydrate. R. Scholder, R. Pätsch, **222**, 135.
 — Schmelzgemische m. Na u. Na_2O ; Gleichgew. $\text{NaOH} + \text{K} \rightleftharpoons \text{Na} + \text{KOH}$. F. Halla, H. Tompa, **221**, 18.
Natriumion. Hydratation, Potential, Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
2-Natrium-1-meta-silicat-9-Hydrat. Darst., therm. Abbau; Verbb. m. H_2O_2 . F. Krauss, C. Oettner, **222**, 345.
Natrium-per-silicat-Hydrat, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Darst., therm. Abbau. F. Krauss, C. Oettner, **222**, 345.
Natrium-per-silicat, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$. F. Krauss, C. Oettner, **222**, 345.
Natriumstannit s. Zinn-Natrium-hydroxyd.
Natrium-poly-sulfid. Lsgs.-verm. s. Lsgg. f. CuS . R. Höltje, J. Beckert, **222**, 240.
Natriumthiosulfat. Darst. durch Wechselwirkg. v. H_2S u. SO_2 i. NaOH -lsg. O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.
Natrium-ortho-wolframat. Katalysator d. Zerfalls v. H_2O_2 i. Ggw. v. FeSO_4 . B. A. Konowalowa, **222**, 81.

- Natrium-per-wolframat**, Na_2WO_8 . Zwischenprod. b. d. katalyt. Zers. v. H_2O_2 i. Ggw. v. Na_2WO_4 u. FeSO_4 . B. A. Konowalowa, **222**, 81.
- Natriumzinkat** s. Zink-Natrium-hydroxyd.
- Neodym**. Absorptionsspektrum d. Salze. W. Prandtl, K. Scheiner, **220**, 107.
- Nickel-2-borfluorid-6-Ammoniak**. Thermo. Zerfall, D. G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
- Nickel-2-borfluorid-6-Hydrat**. D. G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
- Nickel-2-bromid**. Darst., Smp. W. Fischer, R. Gewehr, **222**, 303.
- Nickel-2-chlorid**. Darst., Smp. W. Fischer, R. Gewehr, **222**, 303.
- Nickel-4-cyanidion** (Ni^{II}). Dialysekoeff., Anionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 177.
- Nickel-2-fluorid**. Darst., D. G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
- Darst., Magnetismus. P. Henkel, W. Klemm, **222**, 73.
- Nickel-2-hydrazindithiocarbonat** ($\text{Ni}(\text{CS}_2\text{N}_2\text{H}_3)_2$). K. A. Jensen, **221**, 11.
- Nickel-2-hydrazinmonothiocarbonat** ($\text{Ni}(\text{COSN}_2\text{H}_3)_2$). K. A. Jensen, **221**, 11.
- Nickel-2-hydroxyd**. Verh. geg. NaOH i. Ggw. v. Brenzkatechin. R. Scholder, **220**, 209.
- Nickelion** (Ni^{II}). Hydratation, Potential, Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- Nickel-2-jodid**. Darst., Smp. W. Fischer, R. Gewehr, **222**, 303.
- Nickel-2-nitrat-3-Xanthogenhydrazid**. K. A. Jensen, **221**, 11.
- Nickeloxyde**. Primärrk. m. C. W. Baukloh, R. Durrer, **222**, 189.
- Nickel-1-oxyd**. Rk. m. SiO_2 i. festem Zustand; Einfl. d. Umwldgg. a. d. Rk.-geschw. J. A. Hedvall, G. Schiller, **221**, 97.
- Nickelsulfat**. Gew. s. Komplexions. H. Brintzinger, H. Osswald, **221**, 21.
- Nickel-1-sulfat-2-Thiosemicarbazid**. Isomere Formen. K. A. Jensen, **221**, 11.
- Nickel-2-xanthogenhydrazidat**. K. A. Jensen, **221**, 11.
- 2-Niob-5-oxyd**. Red. zu Metall durch H_2 i. Ggw. v. NiO od. $\text{NiO} + \text{ZrO}_2$. K. Grassmann, E. J. Kohlmeyer, **222**, 257.
- m-Nitrobenzoesäure**. Sdpp. u. Leitverm. d. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 289.

O

- Oberflächenspannung** v. Chlorwasserstoffsäure i. Ggw. v. β -Naphthochinon. E. Jenckel, E. Bräucker, **221**, 249.
- Ofen** m. Widerstandsheizung f. Vacuum. E. Voos, **222**, 201.
- Organische Säuren**. Sdpp. u. Leitverm. d. Lsgg. i. HF. W. Klatt, **222**, 289.
- Osmium-8-fluorid**. D. P. Henkel, W. Klemm, **222**, 67.
- Ovalbumin**. Einfl. a. d. Umschlagstufe v. Methylorange. A. Thiel, G. Schulz, **220**, 225.
- Oxalation**. Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 317.
- Oxalsäure**. Sdpp. u. Leitverm. d. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 289.
- Oxydation** v. Schwefel zu SO . P. W. Schenk, **220**, 268.
- Oxydgemische** v. NiO m. V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , ZrO_2 usw.; Red. zu Metall durch H_2 . K. Grassmann, E. J. Kohlmeyer, **222**, 257.

P

- Palladium**. Gleichgew., het., d. Rk.: $2\text{Pd} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{PdO}$ bei Adsorption d. Feststoffe an SiO_2 u. Al_2O_3 . R. Schenck, F. Kurzen, **220**, 97.
- Palladiumammine** (Pd^{II}). 2-Thiosemicarbazid-Palladium-2-chlorid; isomere Formen. K. A. Jensen, **221**, 6.
- 2-Thiosemicarbazid-Palladium-4-chlorid. K. A. Jensen, **221**, 6.
- 2-Thiosemicarbazid-Palladium-1-sulfat. K. A. Jensen, **221**, 6.
- Palladium-1-oxyd**. Gleichgew., het., d. Rk.: $2\text{PdO} \rightleftharpoons 2\text{Pd} + \text{O}_2$; Einfl. v. SiO_2 u. Al_2O_3 als Adsorbentien d. PdO . R. Schenck, F. Kurzen, **220**, 97.
- Palladium-2-thiosemicarbazidat** (Pd^{II}). Isomere Formen. K. A. Jensen, **221**, 6.
- Permutite**. Arten d. Wasserbindung. E. Gruner, **221**, 142.
- Peroxyverbindungen**. Rk. m. J' -lsg.; Riesenfeldprobe in abgeänderter Form. H. A. Liebafsky, **221**, 25.
- o-Phenanthrolin**. Einw. a. Carbonyle v. Cr u. Mo. W. Hieber, F. Mühlbauer, **221**, 337.

- Phenol.** Sdp. u. Leitverm. s. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 225.
- Phosphation.** Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 317.
- Phosphatkomplexe v. Eisen (Fe^{III}).** K. A. Jensen, **221**, 1.
- Phosphide v. Rhenium;** Darst., Dampfdruck, D., Röntgenogramm, Bldgs.-wärme, H. Haraldsen, **221**, 397.
- Phosphor-3-hydrid.** Einw. a. Kupfer(Cu^I)- u. Silberhalogenide. R. Scholder, K. Pattock, **220**, 250.
- 2-Phosphor-5-oxyd.** Gemische m. Fe₂O₃; Existenzgebiete d. b. Red. auftretenden Phasen. E. Jenckel, **220**, 377.
- Phosphoreszenztilgung** durch Sauerstoff b. Farbstoffen; Anwdg. z. Nachw. v. O₂. H. Kautsky, A. Hirsch, **222**, 126.
- Hypo-Phosphorsäure.** Konst. A. Hantzsch, **221**, 63.
- Phthalsäure.** Sdpp. u. Leitverm. d. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 289.
- Platinammine (Pt^{II}).** 2-Pyridin-Platin-2-chlorid. P. Ch. Rây, N. N. Ghosh, **220**, 247.
- 4-Pyridin-Platin-2-bromid. P. Ch. Rây, N. N. Ghosh, **220**, 247.
- 4-Pyridin-Platin-2-chlorid. P. Ch. Rây, N. N. Ghosh, **220**, 247.
- Thiosemicarbazid-Platin-2-chlorid. K. A. Jensen, **221**, 6.
- 2-Thiosemicarbazid-Platin-2-chlorid. K. A. Jensen, **221**, 6.
- 2-Thiosemicarbazid-Platin-Platin-4-chlorid. K. A. Jensen, **221**, 6.
- 2-Thiosemicarbazid-Platin-1-sulfat. K. A. Jensen, **221**, 6.
- 2-Platin-2-chlorid-1-Diäthylsulfid-2-Pyridin.** P. Ch. Rây, N. N. Ghosh, **220**, 247.
- 3-Platin-2-chlorid-2-Diäthylsulfid-2-Pyridin.** P. Ch. Rây, N. N. Ghosh, **220**, 247.
- Platin-2-thiosemicarbazidat (Pt^{II}).** K. A. Jensen, **221**, 6.
- Polarisation v. Ionen;** Einfl. a. d. Smpp. u. Sdpp. ihrer Halogenide. W. Fischer, R. Gewehr, **222**, 303.
- Polymorphie v. Alloximsäure.** J. Meyer, W. Pfaff, **222**, 382.
- v. Blei-1-oxyd. J. Hoffmann, **221**, 363.
- v. Calcium-*meta*-silicat. E. Voos, **222**, 201.
- v. Eis (D₂O) aus schwerem Wasser. G. Tammann, G. Bandel, **221**, 391.
- v. Kupfer-Galliumlegg. F. Weibke, **220**, 293.
- v. Kupfer-Indiumlegg. F. Weibke, H. Eggers, **220**, 273.
- v. Silber-Indiumlegg. F. Weibke, H. Eggers, **222**, 145.
- Vers. z. Herst. v. Antimonglas. G. Tammann, W. Müller, **221**, 109.
- v. Zirkon-4-fluorid. G. v. Hevesy, W. Dullenkopf, **221**, 161.
- Polythermen d. Lösl. i. Syst. MnCl₂-LiCl-H₂O.** H. Benrath, **220**, 145.
- Potential v. Metallionen;** Bezz. z. Hydratation. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- Potential, galvanisches, v. Aluminium u. Kupfer i. HCl b. Ggw. v. β-Naphthochinon.** E. Jenckel, E. Bräucker, **221**, 249.
- Überspanng. v. H₂ an Al. E. Jenckel, E. Bräucker, **221**, 249.
- Praseodym.** Absorptionsspektrum d. Salze. W. Prandtl, K. Scheiner, **220**, 107.
- Propylalkohol.** Sdp. u. Leitverm. s. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 225.
- Pyridin.** Einw. a. Carbonyle v. Cr u. Mo. W. Hieber, F. Mühlbauer, **221**, 337.

Q

- Quecksilber.** Verh. geg. Diazoamidobenzol i. Ggw. v. Luft. G. W. Watt, W. C. Fernelius, **221**, 187.
- Quecksilber-2-diazoamidobenzol.** Darst. a. Quecksilber; Lösl. G. W. Watt, W. C. Fernelius, **221**, 187.

R

- Radium.** Atomgewicht; Neubest. O. Hönigsmid, R. Sachtleben, **221**, 65.
- Spektroskop. Reinheitsprüfg. d. Standards. W. Gerlach, E. Riedl, **221**, 103.
- Radiumbromid.** Reindarst., D., Umwdlg. i. Chlorid. O. Hönigsmid, R. Sachtleben, **221**, 65.
- Radiumchlorid.** Reindarst., D. O. Hönigsmid, R. Sachtleben, **221**, 65.

- Radium-Standard-Präparate.** Herstellung. O. Hönigsmid, R. Sachtleben, **221**, 65.
- Ramanspektren** s. Spektren.
- Reaktionsgeschwindigkeit** d. Auflsg. v. Aluminium i. HCl; Einfl. v. β -Naphthochinon. E. Jenckel, E. Bräucker, **221**, 249.
- d. Hydrolyse v. 2Thionsäure. J. Meyer, **222**, 337.
- d. Zerfalls v. Kobalt-2-Kalium-1-hydroxy-2-oxalat. G. Spacu, J. G. Murgulescu, M. Vancea, **220**, 1.
- d. Zerfalls v. Wasserstoff-per-oxyd i. Ggw. v. FeSO_4 u. Na_2WO_4 . B. A. Konowalowa, **222**, 81.
- Reaktionskinetik** d. Oxydation v. Salpetrigsäure durch Chlor- u. Bromsäure. W. G. Lowe, D. J. Brown, **221**, 173.
- d. Rkk. zw. J' , J_2 , H_2O_2 (Riesenfeldprobe). H. A. Liebhafsky, **221**, 25.
- Reaktionsmechanismus** d. Bldg. v. Metallecarbonylen a. Metallchlorid, Grignardreagenz u. CO. W. Hieber, E. Romberg, **221**, 321.
- d. Bldg. v. Thiosulfat, Poly-Thionat usw. b. Wechselwirkg. v. H_2S u. SO_2 . O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.
- d. Oxydation v. Salpetrigsäure durch HClO_3 u. HBrO_3 ; Einfl. v. Ag' . W. G. Lowe, D. J. Brown, **221**, 173.
- d. Zerfalls v. Wasserstoff-per-oxyd i. Ggw. v. FeSO_4 u. Na_2WO_4 . B. A. Konowalowa, **222**, 81.
- Reduktion** v. Oxydgemischen durch H_2 . K. Grassmann, E. J. Kohlmeyer, **222**, 257.
- Reiboxydation.** F. Roll, W. Pulewka, **221**, 177.
- Reibung**, innere, s. Zähigkeit.
- Resorcin.** Sdp. u. Leitverm. s. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 225.
- Per-Rhenat.** Red. m. Jodwasserstoff; Bldg. b. Disproportionierung v. Re^{v} -verbb. W. F. Jakób, B. Jeżowska, **220**, 16.
- Verh. geg. Reduktionsmittel; Best. durch pot. Maßanalyse. H. Hölemann, **220**, 33.
- Rhenium.** Best. d. Wertigkeit i. s. Verbb. durch Oxydimetrie (Fe^{iii} , Ce^{iii} , $\text{Cr}_2\text{O}_2^{\text{ii}}$). W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **222**, 56.
- Rhenium-2-Ammonium-1-oxy-5-chlorid** (Re^{v}). W. F. Jakób, B. Jeżowska, **220**, 16.
- Rhenium-3-bromid** (Re^{iii}). Magnetismus. W. Schüth, W. Klemm, **220**, 193.
- Rhenium-3-chlorid.** Verh. geg. versch. Oxydationsmittel. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **222**, 56.
- Rhenium-4-chlorid.** Bldg. durch Disproportionierung v. $(\text{ReOCl}_5)\text{K}_2$ neben ReO_4' . W. F. Jakób, B. Jeżowska, **220**, 16.
- Rhenium-5-chlorid** (Re^{v}). Magnetismus. W. Schüth, W. Klemm, **220**, 193.
- Rhenium-3-oxy-1-chlorid** (Re^{vii}). Magnetismus. W. Schüth, W. Klemm, **220**, 193.
- Rhenium-1-oxy-4-chlorid** (Re^{vi}). Magnetismus. W. Schüth, W. Klemm, **220**, 193.
- Rhenium-6-fluorid.** Dampfdruck, Kp. O. Ruff, W. Kwasnik, **220**, 96.
- Rhenium-2-Kalium-6-bromid** (Re^{iv}). Magnetismus. W. Schüth, W. Klemm, **220**, 193.
- Rhenium-2-Kalium-6-chlorid** (Re^{iv}). Verh. geg. versch. Oxydationsmittel. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **222**, 56.
- Magnetismus. W. Schüth, W. Klemm, **220**, 193.
- Rhenium-2-Kalium-1-oxy-5-chlorid** (Re^{v}). Darst., Kristalloptik, Disproportionierung d. Lsg. W. F. Jakób, B. Jeżowska, **220**, 16.
- Rheniumoxyde.** Verh. geg. versch. Oxydationsmittel. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **222**, 56.
- Rhenium-2-oxyd** (Re^{iv}). Magnetismus. W. Schüth, W. Klemm, **220**, 193.
- Rhenium-3-oxyd** (Re^{vi}). Magnetismus. W. Schüth, W. Klemm, **220**, 193.
- 2-Rhenium-7-oxyd.** Magnetismus. W. Schüth, W. Klemm, **220**, 193.
- Rhenium-1-phosphid.** Dampfdruck, D., Röntgenogramm, Bldgs.-wärme, H. Haraldsen, **221**, 397.
- Rhenium-2-phosphid.** Dampfdruck, D., Röntgenogramm, Bldgs.-wärme, H. Haraldsen, **221**, 397.
- Rhenium-3-phosphid.** Dampfdruck, D., Röntgenogramm, Bldgs.-wärme, H. Haraldsen, **221**, 397.

- 2-Rhenium-1-phosphid.** D., Röntgenogramm. H. Haraldsen, **221**, 397.
Per-Rheniumsäure. Magnetismus. W. Schüth, W. Klemm, **220**, 193.
Rhenium-2-Silber-6-chlorid (Re^{IV}). Magnetismus. W. Schüth, W. Klemm **220**, 193.
Rhenium-2-sulfid (Re^{IV}). Magnetismus. W. Schüth, W. Klemm, **220**, 193.
Röntgenogramm v. Aluminiumoxyd-Hydraten. G. Assarsson, **222**, 321.
 — v. Borsäure u. Entwässerungsprodd. H. Menzel, H. Schulz, H. Deckert, **220**, 49.
 — v. Kupfer-Galliumlegg. F. Weibke, **220**, 293.
 — v. Kupfer-Indiumlegg. F. Weibke, H. Eggers, **220**, 273.
 — v. Mangan-*meta*-silicat u. s. Gemischen m. Calcium-*meta*-silicat. E. Voos, **222**, 201.
 — v. Rheniumphosphiden. H. Haraldsen, **221**, 397.
 — v. Silber-Indiumlegg. F. Weibke, H. Eggers, **222**, 145.
Ruthenium-1-Ammonium-4-chlorid-2-Hydrat (Ru^{III}). M. Buividaite, **222**, 279.
Ruthenium-1-Caesium-4-chlorid-4-Hydrat (Ru^{III}). M. Buividaite, **222**, 279.
Ruthenium-1-Rubidium-4-chlorid-4-Hydrat (Ru^{III}). M. Buividaite, **222**, 279.

S

- Säuren, organische.** Sdpp. u. Leitverm. d. Lsgg. i. HF. W. Klatt, **222**, 289.
Hetero-Poly-Säuren. Konst. A. Rosenheim, **220**, 73.
 — Konst. E. H. Riesenfeld, M. Tobiank, **221**, 287.
Iso-Poly-Säuren. Konst. A. Rosenheim, **220**, 73.
 — Konst. E. H. Riesenfeld, M. Tobiank, **221**, 287.
Säureionen v. Sauerstoffsäuren; Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 317.
Salicylsäure. Sdpp. u. Leitverm. d. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 289.
Salpetrigsäure. Rk.-kinetik d. Oxydation durch HClO₃ u. HBrO₃. W. G. Lowe, D. J. Brown, **221**, 173.
Samarium. Absorptionsspektrum d. Salze. W. Prandtl, K. Scheiner, **220**, 107.
Sauerstoff. Gleichgew., het., d. Rk. $2\text{PdO} \rightleftharpoons 2\text{Pd} + \text{O}_2$ bei Adsorption d. Feststoffe an SiO₂ u. Al₂O₃. R. Schenck, F. Kurzen, **220**, 97.
 — Nachweis in geringen Mengen durch Phosphoreszenztilgung. H. Kautsky, A. Hirsch, **222**, 126.
Sauerstoffdruck v. Metalloxyden; Einfl. a. d. Verhältnis CO/CO₂ b. Rk. m. Kohlenstoff. W. Baukloh, R. Durrer, **222**, 189.
Scandium. Bldg. v. Isotopen a. Kalium über Calcium. G. v. Hevesy, W. Dullenkopf, **221**, 167.
Schmelzdiagramm d. Syst. CaSiO₃-MnSiO₃. E. Voos, **222**, 201.
Schmelzpunkt v. Halogeniden d. Cr, Fe, Ni. W. Fischer, R. Gewehr, **222**, 303.
 — v. Jod-5-fluorid. O. Ruff, A. Braida, **220**, 43.
 — v. Kohlen-1-oxy-2-fluorid. O. Ruff, G. Miltzschitzky, **221**, 154.
 — v. Mangan-*meta*-silicat u. s. Gemischen m. CaSiO₃. E. Voos, **222**, 201.
Schmelzpunktlinie v. Eisarten aus schwerem Wasser (D₂O). G. Tammann, G. Bandel, **221**, 391.
 — v. Kupfer-Galliumlegg. F. Weibke, **220**, 293.
 — v. Kupfer-Indiumlegg. F. Weibke, H. Eggers, **220**, 273.
Schwefel. Einw. a. Kaliumamid i. fl. Ammoniak. F. W. Bergstrom, **221**, 113.
 — Verbrenng. zu SO. P. W. Schenk, **220**, 268.
 — Zwischenprod. b. Polythionatbldg. a. H₂S u. SO₂. O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.
Schwefel-6-fluorid. Magnetismus. P. Henkel, W. Klemm, **222**, 70.
Schwefel-1-oxyd. Bldg. b. Zerfall v. *Hypo*-Sulfit (S₂O₄'')? R. Scholder, G. Denk, **222**, 48.
 — Darst., DD., Rk. m. H₂O u. KOH-lsg. P. W. Schenk, H. Platz, **222**, 177.
 — Darst. durch Verbrenng. v. Schwefel. P. W. Schenk, **220**, 268.
Schwefel-2-oxyd. Bldg. b. Zerfall v. *Hypo*-Sulfit (S₂O₄''). R. Scholder, G. Denk, **222**, 48.
 — Rk. m. Schwefelwasserstoff unter Bldg. v. Thiosulfat, Polythionat usw. O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.

- Schwefelsäure.** Einfl. a. d. Krist.-geschw. v. Eis. G. Tammann, A. Büchner, 222, 371.
- Schwefelsäureionen.** Fällungsvorgänge m. Ba^{++} u. Pb^{++} . Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 221, 369.
- Schwefelwasserstoff.** Rk. m. Schwefel-2-oxyd unter Bldg. v. Thiosulfat, Polythionsäure usw. O. v. Deines, H. Grassmann, 220, 337.
- Schwefligsäure.** Bldg. b. Zerfall v. *Hypo*-Sulfit ($\text{S}_2\text{O}_4^{''}$). R. Scholder, G. Denk, 222, 48.
- Hypo*-Schwefligsäure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$).** Spaltg. i. Sulfoxylsäure u. SO_2 . R. Scholder, G. Denk, 222, 17.
- Zerfall i. Schwefligsäure u. Sulfoxylsäure (H_2SO_2); Konst. R. Scholder, G. Denk, 222, 48.
- Zwischenprod. b. Polythionatbldg. a. $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$. O. v. Deines, H. Grassmann, 220, 337.
- Selen.** Auflsg. i. SeO_2 -halt. HCl nach $3\text{Se} + \text{SeCl}_4 \rightleftharpoons 2\text{Se}_2\text{Cl}_2$; Ursache d. Gelbfärbg. v. HCl . H. Ditz, F. Ullrich, 221, 33.
- Selenation.** Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, 222, 317.
- 2-Selen-2-chlorid.** Bldg. nach $3\text{Se} + \text{SeCl}_4 \rightleftharpoons 2\text{Se}_2\text{Cl}_2$ in konz. HCl -lsg.; Ursache d. Gelbfärbg. v. Salzsäure. H. Ditz, F. Ullrich, 221, 33.
- Selen-6-fluorid.** Dampfdruck. P. Henkel, W. Klemm, 222, 65.
- Magnetismus. P. Henkel, W. Klemm, 222, 70.
- Selenigsäure-Äthylester.** Verh. geg. Ammoniak. W. Strecker, H. E. Schwarzkopf, 221, 193.
- Selenition.** Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, 222, 317.
- Selen-2-oxyd.** Lsgs.-verm. f. Se seiner Lsg. i. konz. HCl (SeCl_4). H. Ditz, F. Ullrich, 221, 33.
- 4-Selen-4-Stickstoff.** Darst. a. Äthylselenit u. NH_3 ; chem. Verh. W. Strecker, H. E. Schwarzkopf, 221, 193.
- Seltene Erden** s. Erden, seltene.
- Siedepunkt** v. Carbonylen d. Cr, Mo, W. W. Hieber, E. Romberg, 221, 332.
- v. Jod-5-fluorid. O. Ruff, A. Braida, 220, 43.
- v. Kohlen-1-oxy-2-fluorid. O. Ruff, G. Miltschitzky, 221, 154.
- d. Lsgg. v. Alkoholen u. Phenolen i. fl. HF . W. Klatt, 222, 225.
- v. Lsgg. org. SS. i. HF . W. Klatt, 222, 289.
- v. Metallhalogeniden; Bezz. z. Polarisationsseffekten. W. Fischer, G. Gewehr, 222, 303.
- v. Rhenium-6-fluorid. O. Ruff, W. Kwasnik, 220, 96.
- Siedepunktserhöhung** v. Fluorwasserstoff durch Alkohole, Phenole usw. W. Klatt, 222, 225.
- Silan** s. Siliciumhydrid.
- Silber.** Legg., bin., m. Indium; Erstarrungsdiagr., Gefüge. F. Weibke, H. Eggers, 222, 145.
- Silber-1-borfluorid-2-Ammoniak.** Therm. Zerfall, D. G. Balz, W. Zinser, 221, 225.
- Silberchlorid.** Verh. geg. PH_3 . R. Scholder, K. Pattock, 220, 250.
- Silber-2-cyanidion (Ag^1).** Dialysekoeff., Anionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, 220, 177.
- Silber-1-diazoamidobenzol.** G. W. Watt, W. C. Fernelius, 221, 187.
- Silber-2-fluorid.** Rk. m. Kohlen-1-oxyd; Bldg. v. COF_2 . O. Ruff, G. Miltschitzky, 221, 154.
- Silber-3-Indium.** Existenzgebiet i. Ag-In-legg. F. Weibke, H. Eggers, 222, 145.
- 3-Silber-1-Indium.** Existenzgebiet i. Ag-In-legg. F. Weibke, H. Eggers, 222, 145.
- 5-Silber-2-Indium.** Existenzgebiet i. Ag-In-legg. F. Weibke, H. Eggers, 222, 145.
- Silberjodid-0,5-Phosphorwasserstoff.** R. Scholder, K. Pattock, 220, 250.
- Silbernitrat.** Einfl. a. d. Krist.-geschw. v. Eis. G. Tammann, A. Büchner, 222, 371.
- Einfl. a. d. Oxydation v. Salpetrigsäure durch HClO_3 od. HBrO_3 . W. G. Lowe, D. J. Brown, 221, 173.

- Silbernitrat.** Einw. a. blaues Ultramarin. K. Leschewski, H. Möller, E. Podschus, **220**, 317.
- Silberultramarin.** K. Leschewski, H. Möller, E. Podschus, **220**, 317.
- Silen** s. Siliciumhydrid.
- Silicagel.** Einfl. a. d. Aktivität d. adsorbierten Palladiums. R. Schenck, F. Kurzen, **220**, 97.
- Siliciumhydride, ungesättigte.** Darst., Zerfall. R. Schwarz, F. Heinrich, **221**, 277.
- Silicium-4-hydrid.** Zerfall durch Wärme, Licht, elektr. Entladung. R. Schwarz, F. Heinrich, **221**, 277.
- Poly-(Silicium-2-hydrid) (SiH₂)_x.** Darst. a. Silanen u. a. CaSi; Umwandlung i. Silane. R. Schwarz, F. Heinrich, **221**, 277.
- Silicium-2-oxyd.** Red. zu Metall durch H₂ i. Ggw. v. NiO. K. Grassmann, E. J. Kohlmeyer, **222**, 257.
- Silicium-2-oxyd (Quarz).** Einfl. d. Umwandlungen auf die Rk.-geschw. m. Metalloxyden (Silicatbldg.). J. A. Hedvall, G. Schiller, **221**, 97.
- Silicium-2-oxyd-Wasserstoff-per-oxyd, SiO₂·H₂O₂.** F. Krauss, C. Oettner, **222**, 345.
- Silikate.** Rk.-geschw. d. Bldg. aus Metalloxyd u. Quarz. Einfl. d. Uwdlgs.-geschw. J. A. Hedvall, G. Schiller, **221**, 97.
- Per-Silikate** v. Natrium, Lithium, Barium usw. Darst. aus Silicat u. H₂O₂. F. Krauss, C. Oettner, **222**, 345.
- Sparbelze.** Wirkungsweise. E. Jenckel, E. Bräucker, **221**, 249.
- Spektralanalyse.** Bogenspektrum v. Bleimineralien z. Nachweis d. Fremdelemente. S. Piña de Rubies, J. Doetsch, **222**, 107.
- Emissionsspektrum v. Lanthan z. quant. Best.; neues Arbeitsverf. H. Bauer, **221**, 209.
- Emissionsspektrum v. Radium z. Reinheitsprüfg. d. Ra-standards. W. Gerlach, E. Riedl, **221**, 103.
- Spektren.** Absorptionsspektren v. Kobaltoxalat (Co^{III})- u. Chromoxalatkomplexen. G. Spacu, J. G. Murgulescu, M. Vancea, **220**, 1.
- Absorptionsspektren d. Salze v. selt. Erden. W. Prandtl, K. Scheiner, **220**, 107.
- Ramanspektren v. Jodsäure u. Jodaten. M. R. Nayar, P. Sharma, **220**, 169.
- Stahl.** Unterscheidg. v. Ausscheidungs- u. Martensithärtung. F. Sauerwald, H. Gross, **221**, 159.
- Stahl, kupferhaltiger.** Korrosion. G. Tammann, K. L. Dreyer, **221**, 124.
- Sulfo-Stannat.** Dialysenkoeff., Anionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 172.
- Strontiumcarbonat (Strontianit).** Darst., D. A. Lemke, W. Biltz, **220**, 312.
- 3-Strontium-2-chromit-6-Hydrat.** R. Scholder, R. Pätsch, **220**, 411.
- Strontiumion.** Hydratation, Potential, Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- Strontium-hypo-sulfit-4,5-Hydrat, SrS₂O₄·4,5H₂O.** R. Scholder, G. Denk, **222**, 41.
- Sublimationswärme** s. Wärmetönung d. Sublimation.
- Per-Sulfat.** Einw. a. J'-lsgg.; Rk.-kinetik d. Riesenfeldprobe. H. A. Liebafsky, **221**, 25.
- Thio-Sulfat** s. Thiosulfat.
- Sulfation.** Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 317.
- Fällg. m. Ba⁺⁺ i. Ggw. v. KMnO₄ u. anderen Stoffen. Z. Karaoglanov, **222**, 249.
- Sulfatosalze** v. Metallen; Ionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **221**, 21.
- Sulfidion.** Einw. a. Mn⁺⁺-lsgg. D. Totoiescu, **221**, 182.
- Hypo-Sulfite (S₂O₄'') v. Barium, Blei, Strontium u. v. Schwermetall-Pyridinkomplexen.** R. Scholder, G. Denk, **222**, 41.
- kein Rk.-prod. v. SO u. H₂O. P. W. Schenk, H. Platz, **222**, 177.
- Spaltung i. H₂SO₂ + SO₂. R. Scholder, G. Denk, **222**, 17.
- Zerfall i. Sulfit u. Sulfoxylat (SO₂''). R. Scholder, G. Denk, **222**, 48.
- Zwischenprod. b. Polythionatbldg. a. SO₂ + H₂S. O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.
- Sulfition.** Rk. m. H₂S unter Bldg. v. Poly-Thionat. O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.
- Sulfosalze.** Dialysenkoeff., Anionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 172.

- Sulfoxylat (SO_2'') kein Rk.-prod. v. SO m. H_2O . P. W. Schenk, H. Platz, **222**, 177.
 Sulfoxylsäure (H_2SO_2). Bldg. eines Co-salzes aus *Hypo*-Sulfit. R. Scholder, G. Denk, **222**, 17.
 — Bldg. b. Zerfall v. *Hypo*-Sulfit; Zerfall u. Umbldg. zu $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. R. Scholder, G. Denk, **222**, 48.
 — Zwischenprod. b. Polythionatbldg. a. $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$. O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.
 System, binäres. 2-Bor-3-oxyd-Wasser; Bldg. v. Hydraten. H. Menzel, H. Schulz, H. Deckert, **220**, 49.
 — CaO-MnO-SiO_2 ; Schmelzdiagramm im Schnitt $\text{CaSiO}_3\text{-MnSiO}_3$. E. Voos, **222**, 201.
 — v. Flüssigkeiten; Ber. d. Dampfphase. I. Kritschewsky, J. Kasarnowsky, **220**, 67.

T

- Tantal. Atomgew., Neubest. a. d. Analyse v. TaBr_5 . O. Hönigschmid, R. Schlee, **221**, 129.
 Tantal-5-bromid. Reindarst., Analyse z. Atomgew.-best. O. Hönigschmid, R. Schlee, **221**, 129.
 2-Tantal-5-oxyd. Red. zu Metall durch H_2 i. Ggw. v. NiO od. $\text{NiO} + \text{WO}_3$, $\text{NiO} + \text{MoO}_3$, $\text{NiO} + \text{ZrO}_2$. K. Grassmann, E. J. Kohlmeyer, **222**, 257.
 Tellur-4-bromid. Rk. m. Ammoniak; Bldg. v. Te_3N_4 . W. Strecker, C. Mahr, **221**, 199.
 Tellur-6-fluorid. Dampfdruck. P. Henkel, W. Klemm, **222**, 65.
 — Magnetismus. P. Henkel, W. Klemm, **222**, 70.
 Tellurition. Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 317.
 3-Tellur-4-Stickstoff. Darst. a. Tellur-4-bromid u. Ammoniak; chem. Verh. W. Strecker, C. Mahr, **221**, 199.
 Terbium. Absorptionsspektrum d. Salze. W. Prandtl, K. Scheiner, **220**, 107.
 Thallium. Nachw. m. Chinalizarin, auch neben Zn u. Al. E. Pietsch, W. Roman, **220**, 209.
 3Thionat. Bldg. b. d. Rk. zw. H_2S u. SO_2 ; Rk.-mechanismus. O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.
 4Thionat. Bldg. b. d. Rk. zw. H_2S u. SO_2 ; Rk.-mechanismus. O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.
 5Thionat. Bldg. b. Wechselwirkg. v. H_2S u. SO_2 ; Rk.-mechanismus. O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.
 Poly-Thionat. Bldg. b. d. Rk. zw. H_2S u. SO_2 ; Rk.-mechanismus. O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.
 — kein Rk.-prod. v. SO m. KOH. P. W. Schenk, H. Platz, **222**, 177.
 2Thionsäure. Rk.-geschw. d. Hydrolyse. J. Meyer, **222**, 337.
 3Thionsäure. Bldg. b. d. Rk. zw. H_2S u. SO_2 ; Rk.-mechanismus. O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.
 4Thionsäure. Bldg. b. d. Rk. zw. H_2S u. SO_2 ; Rk.-mechanismus. O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.
 5Thionsäure. Bldg. b. d. Rk. zw. H_2S u. SO_2 ; Rk.-mechanismus. O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.
 Poly-Thionsäure. Bldg. b. d. Rk. zw. H_2S u. SO_2 ; Rk.-mechanismus. O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.
 Thioschwefelsäure. Bldg. b. Zerfall v. *Hypo*-Sulfit ($\text{S}_2\text{O}_4''$). R. Scholder, G. Denk, **222**, 48.
 Thioschwefligsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$. Zwischenprod. b. Polythionatbldg. a. H_2S u. SO_2 . O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.
 Thiosemicarbazid. Komplexverb. m. Nickel. K. A. Jensen, **221**, 11.
 — Komplexverb. m. Palladium u. Platin. K. A. Jensen, **221**, 6.
 Thiosulfat. Bldg. b. Einw. v. SO auf KOH. P. W. Schenk, H. Platz, **222**, 177.
 — Bldg. b. Zerfall v. *Hypo*-Sulfit ($\text{S}_2\text{O}_4''$). R. Scholder, G. Denk, **222**, 48.
 — Darst. durch Rk. zw. H_2S u. SO_2 i. alkal. Lsg.; Umwandlg. i. Poly-Thionat. O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.
 Thorium B. Indikator f. Komplexbldg. aus PbCl_2 u. Alkalichloriden. H.-J. Born, R. Mumbrauer, **221**, 354.

- Thoriumion.** Hydratation, Potential, Radius. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **222**, 113.
- Thulium.** Absorptionsspektrum d. Salze. W. Prandtl, K. Scheiner, **220**, 107.
- Titan-4-chlorid.** Komplexverbb. m. org. Stickstoffverbb. O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
- 3-Titan-12-chlorid-2-Azobenzol.** O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
- Titan-4-chlorid-1-Benzalanilin.** O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
- Titan-4-chlorid-1-Benzophenonanil.** O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
- Titan-4-chlorid-1-p-Benzoyloxyazobenzol.** O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
- Titan-4-chlorid-2-Chinolin.** O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
- Titan-4-chlorid-1-Diazoamidobenzol.** O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
- Titan-4-chlorid-2-N,N-Diphenylacetamid.** O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
- Titan-4-chlorid-1-Diphenylamin.** O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
- Titan-4-chlorid-4-Picolin.** O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
- Titan-2-chlorid-2-pikrat.** O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
- Titan-4-chlorid-1-Piperidin.** O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
- Titan-4-chlorid-2-Pyridin.** O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
- Titan-4-chlorid-2-Succinimid.** O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
- Titan-4-chlorid-1-p-Toluolsulfamid.** O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
- 3-Titan-12-chlorid-2-Triphenyltriazen.** O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
- Titan-4-diphenylamid.** O. C. Dermer, W. C. Fernelius, **221**, 83.
- 2-Titan-3-sulfat.** Einw. a. Per-Rhenat. H. Hölemann, **220**, 33.
- Trimethylamin.** Einw. a. Bor-3-methylat, Bor-1-chlorid-2-methylat u. Bor-2-chlorid-1-methylat. E. Wiberg, W. Sütterlin, **222**, 92.
- Triphenylmethylfluorid.** Darst., Einw. a. BCl_3 . E. Wiberg, U. Heubaum, **222**, 98.

U

- Überspannung v. Wasserstoff an Al i. HCl b. Ggw. v. β -Naphthochinon.** E. Jenckel, E. Bräucker, **221**, 249.
- Ultramarin, blaues.** Alkaliabbau, Basenaustausch i. Schmelzen u. Lsgg., Farbe, Konst. K. Leschewski, H. Möller, E. Podschus, **220**, 317.
- Umwandlung v. Calcium-meta-silicat u. s. Gemischen m. MnSiO_3 .** E. Voos, **222**, 201.
- v. Quarz; Einfl. a. d. Rk.-geschw. d. Silicatbldg. J. A. Hedvall, G. Schiller, **221**, 97.
- Umwandlungslinien v. Eisarten aus schwerem Wasser (D_2O).** G. Tammann, G. Bandel, **221**, 391.
- v. Kupfer-Galliumlegg. F. Weibke, **220**, 293.
- v. Kupfer-Indiumlegg. F. Weibke, H. Eggers, **220**, 273.
- v. Silber-Indiumlegg. F. Weibke, H. Eggers, **222**, 145.
- Unterkühlbarkeit v. Wasser.** G. Tammann, A. Büchner, **222**, 371.
- Uran-6-fluorid.** Magnetismus. P. Henkel, W. Klemm, **222**, 70.

V

- Poly-Vanadat v. Kalium aus Lsgg. v. verschiedenem pH .** K. F. Jahr, G. Jander, **220**, 201.
- Sulfo-Vanadat.** Dialysenkoeff., Anionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 172.
- Vanadate, komplexe.** Konst. A. Rosenheim, **220**, 73.
- Vanadin.** Darst. v. reinem Metall durch Red. v. VCl_3 . Th. Döring, J. Geiler, **221**, 56.
- Vanadin-3-chlorid.** Darst., Red. zu Metall. Th. Döring, J. Geiler, **221**, 56.
- Darst., Verbb. m. Aminen. S. Bodforss, K. J. Karlsson, H. Sjödin, **221**, 382.
- Einw. a. org. Stoffe. J. Meyer, W. Taube, **222**, 167.
- Vanadin-4-chlorid.** Einw. a. org. Stoffe. J. Meyer, W. Taube, **222**, 167.
- Vanadin-1-oxyl-2-chlorid-5-Pyridin.** J. Meyer, W. Taube, **222**, 167.
- Vanadin-2-Kalium-2-Hydro-1-oxyl-1-5vanadat-Hydrat** ($\text{K}_2(\text{VO})\text{H}_2\text{V}_5\text{O}_{16} \cdot \text{aq}$). K. F. Jahr, G. Jander, **220**, 201.
- Vanadin-3-nitroso- β -naphthol (V^{III}).** S. Bodforss, K. J. Karlsson, H. Sjödin, **221**, 382.

- Vanadin-3-nitrosophenylhydroxylaminat (V^{III}). S. Bodforss, K. J. Karlsson, H. Sjödin, 221, 382.
- 2-Vanadin-3-oxyd. Darst., Verh. geg. CCl₄; Bldg. v. VCl₄. S. Bodforss, K. J. Karlsson, H. Sjödin, 221, 382.
- 2-Vanadin-5-oxyd. Red. zu Metall durch H₂ in Ggw. v. NiO, NiO + WO₃ od. NiO + MoO₃. K. Grassmann, E. J. Kohlmeyer, 222, 257.
- Vanadin-3-Hydro-3- $\alpha(\beta)$ -oxynaphthoat (V^{III}). S. Bodforss, K. J. Karlsson, H. Sjödin, 221, 382.
- Vanadin-3-Hydro-3-salicylat (V^{III}). S. Bodforss, K. J. Karlsson, H. Sjödin, 221, 382.
- Vanadinverbindungen, metallorganische. Verss. z. Darst. J. Meyer, W. Taube, 222, 167.
- Verteilung eines Indikators (Methylorange) zw. disperser Phase (Eiweiß) u. Lsg. A. Thiel, G. Schulz, 220, 225.

W

- Wackenrodersche Flüssigkeit. Darst.; Rk.-mechanismus d. Bldg. v. Polythionat. O. v. Deines, H. Grassmann, 220, 337.
- Wärmetönung d. Bldg. v. Gold-Zink, Gold-Antimon, Gold-Zinn. W. Biltz, H. U. v. Vogel, 220, 113.
- d. Bldg. v. Kupferoxyden. W. Biltz, H. U. v. Vogel, 220, 113.
 - d. Bldg. v. Rheniumphosphiden. H. Haraldsen, 221, 397.
 - d. Bldg. v. Zinkoxyden u. CaCO₃. W. Biltz, G. Rohlfes, 220, 113.
 - d. Dissociation v. Kupfer-1-oxyd. W. Biltz, H. U. v. Vogel, 220, 113.
 - d. Lsg. v. Zn, ZnO, CaCO₃, Goldverbb., Kupferoxyden. W. Biltz, G. Rohlfes, H. U. v. Vogel, 220, 113.
 - d. Sublimation v. Carbonylen d. Cr, Mo, W. W. Hieber, E. Romberg, 221, 332.
 - d. Sublimation v. Selen-6-fluorid. P. Henkel, W. Klemm, 222, 65.
- Wasser. Unterkühlbarkeit; Krist.-geschw. v. Eis i. wäBr. Lsgg. G. Tammann, A. Büchner, 222, 371.
- Wasser, schweres (D₂O). Kristallisationsgeschw., bin., G. Tammann, A. Büchner, 222, 12.
- Schmelz- u. Umwandlungslinien d. daraus hergestellten Eisarten. G. Tammann, G. Bandel, 221, 391.
- Wasserstoff. Adsorption an aktivem 2-Chrom-3-oxyd. H. W. Kohlschütter, 220, 370.
- Reduktion v. schwer reduzierbaren Oxyden i. Ggw. v. anderen Oxyden. K. Grassmann, E. J. Kohlmeyer, 222, 257.
 - Reinigung. Th. Döring, J. Geiler, 221, 56.
- Wasserstoff-per-oxyd. Einw. a. J'-lsgg.; Rk.-kinetik. H. A. Liebafsky, 221, 25.
- Katalyse d. Zerfalls i. Ggw. v. FeSO₄ u. Na₂WO₄. B. A. Konowalowa, 222, 81.
 - Verbb. m. Silicaten; Per-Silicate. F. Krauss, C. Oettner, 222, 345.
- Wasserstoff-per-sulfid. Zwischenprod. b. Polythionatbldg. a. H₂S + SO₂. O. v. Deines, H. Grassmann, 220, 337.
- Wertigkeit v. Rhenium i. versch. Verbb.; Best. durch Oxydationsmittel. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, 222, 56.
- Meta-Wolframate. Konst. E. H. Riesenfeld, M. Tobiank, 221, 287.
- Para-Wolframate. Konst. E. H. Riesenfeld, M. Tobiank, 221, 287.
- Sulfo-Wolframat. Dialysenkoeff., Anionengew., H. Brintzinger, H. Osswald, 220, 172.
- Wolframate, komplexe. Konst. A. Rosenheim, 220, 73.
- Wolframation. Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, 222, 317.
- Wolfram-6-carbonyl. Dampfdruck, Subl.-wärme, Kp., D. W. Hieber, E. Romberg, 221, 332.
- Darst., Bldgs.-mechanismus. W. Hieber, E. Romberg, 221, 321.
 - Rk.-prodd. m. Pyridin, Phenanthrolin usw. W. Hieber, E. Romberg, 221, 349.
- Wolfram-4-carbonyl-1- α, α' -Dipyridyl. W. Hieber, E. Romberg, 221, 349.
- Wolfram-4-carbonyl-1-Phenanthrolin. W. Hieber, E. Romberg, 221, 349.

- Wolfram-3-carbonyl-3-Pyridin.** W. Hieber, E. Romberg, **221**, 349.
Wolfram-4-carbonyl-2-Pyridin. W. Hieber, E. Romberg, **221**, 349.
Wolfram-3-carbonyl-1-Pyridin-1-Phenanthrolin. W. Hieber, E. Romberg, **221**, 349.
Wolfram-8-cyanidion (W^{IV}). Dialysekoeff., Anionengew. H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 177.
Wolfram-6-fluorid. D. P. Henkel, W. Klemm, **222**, 67.
 — Magnetismus. P. Henkel, W. Klemm, **222**, 70.
Wolfram-3-oxyd. Red. zu Metall durch H_2 i. Ggw. v. NiO. K. Grassmann, E. J. Kohlmeier, **222**, 257.
Poly-Wolframsäuren. Konst. E. H. Riesenfeld, M. Tobiank, **221**, 287.
10-Wolframsäure-silicate. Bariumsalz: $4BaO \cdot SiO_2 \cdot 10WO_3 \cdot 22H_2O$; Kaliumsalz: $7K_2O \cdot 2(SiO_2 \cdot 10WO_3) \cdot 23H_2O$. A. Rosenheim, **220**, 73.

Y

- Ytterbium.** Absorptionsspektrum d. Salze. W. Prandtl, K. Scheiner, **220**, 107.

Z

- Zähigkeit v. Kalium-Magnesiumchloridgemischen, geschmolzen.** S. Karpatschhoff, A. Stromberg, **222**, 78.
Zimtsäure. Sdpp. u. Leitverm. d. Lsgg. i. fl. HF. W. Klatt, **222**, 289.
Zink-2-borfluorid-6-Ammoniak. Therm. Abbau, Dampfdruck, D., G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
Zink-2-borfluorid-6-Hydrat. D. G. Balz, W. Zinser, **221**, 225.
Zink-4-cyanidion (Zn^{II}). Dialysekoeff., Anionengew., H. Brintzinger, H. Osswald, **220**, 177.
Zink-2-hydroxyd. Verh. geg. NaOH i. Ggw. v. Halogenionen. R. Scholder, **220**, 209.
Zink-3-Natrium-1-hydroxyd-2-brenzkatechinat-9-Hydrat. R. Scholder, L. Strelin, **220**, 209.
Zink-3-Natrium-4-hydroxyd-1-jodid-11-Hydrat. R. Scholder, **220**, 209.
Zink-1-oxyd. Bldgs.-wärme. W. Biltz, G. Rohlfes, **220**, 113.
 — Gemische m. Fe_2O_3 ; Existenzgebiete d. b. Red. auftretenden Phasen. E. Jenckel, **220**, 377.
 — Primärrk. m. C. W. Baukloh, R. Durrer, **222**, 189.
 — Rk. m. SiO_2 i. festem Zustand; Einfl. d. Umwandlgg. a. d. Rk.-geschw. J. A. Hedvall, G. Schiller, **221**, 97.
Zinkoxyd, ziegelrotes. Darst., Verunreinigungen, Magnetismus. A. Kutzelnigg, **221**, 46.
Zinksulfat. Gew. s. Komplexions. H. Brintzinger, H. Osswald, **221**, 21.
Zink-hypo-sulfit-1-Pyridin, $ZnS_2O_4 \cdot C_5H_5N$. R. Scholder, G. Denk, **222**, 41.
Zink-5thionat. O. v. Deines, H. Grassmann, **220**, 337.
2-Zinn-1,5-Barium-6-hydroxyd-1-jodid-1-Hydrat (Sn^{II}). R. Scholder, R. Pätsch, **220**, 209.
Zinn-2-hydroxyd. Verh. geg. NaOH i. Ggw. v. Halogenionen. R. Scholder, **220**, 209.
Zinn-3-Natrium-4-hydroxyd-1-jodid-1-Hydrat (Sn^{II}). R. Scholder, R. Pätsch, **220**, 209.
Zinnoxyde. Primärrk. m. C. W. Baukloh, R. Durrer, **222**, 189.
Zinnsäure s. auch Stannat.
2-Zinn-1,5-Strontium-6-hydroxyd-1-jodid-Hydrat (Sn^{II}). R. Scholder, R. Pätsch, **220**, 209.
Zinn-1-sulfat. Einw. a. *Per*-Rhenat. H. Hölemann, **220**, 33.
Zirkon-4-fluorid. Darst., D., Kristallform, Leitverm.; Trenng. v. Hafnium-4-fluorid. G. v. Hevesy, W. Dullenkopf, **221**, 161.
Zirkon-2-oxyd. Red. zu Metall durch H_2 in Ggw. v. NiO od. $NiO + Nb_2O_5$ od. $NiO + Ta_2O_5$. K. Grassmann, E. J. Kohlmeier, **222**, 257.
Zucker. Einfl. a. Krist.-geschw. v. Eis. G. Tammann, A. Büchner, **222**, 371.
Zustandsdiagramm v. Kupfer-Galliumlegg. F. Weibke, **220**, 293.
 — v. Kupfer-Indiumlegg. F. Weibke, H. Eggers, **220**, 273.
 — v. Silber-Indiumlegg. F. Weibke, H. Eggers, **222**, 145.

Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin

Berlin NW 87

Wegelystr. 1



Laboratoriumsgeräte

Sonderanfertigungen in

Berliner Hartporzellan

feuerfesten und porösen
keramischen Massen



Erhältlich durch alle Fachgeschäfte oder direkt

Dem Chemiestudierenden sei empfohlen

Experimentelle Einführung in die Chemie

Von Prof. Dr. A. von Antropoff, Bonn. 3., neubearb. Auflage
94 Seiten mit 12 Abbildungen im Text. 1935. Kl. 8°. Kart. RM. 2,-

Das Buch enthält die Vorschriften zu Praktikumsversuchen, die das ganze Gebiet umfassen, das in der Hauptvorlesung der anorganischen und allgemeinen Chemie behandelt wird.

In steter Folge und in konzentrierter Form lernt der Praktikant aus den eigenen Versuchen die wichtigsten Elemente, Verbindungen und Reaktionen kennen, und gleichzeitig in logischer Aufbau die wichtigsten Begriffe und Gesetze der Chemie. Der Kursus soll nicht nur Kenntnisse vermitteln, sondern vor allem eine Schule des chemischen Denkens sein.

Das Erscheinen der 3. Auflage, die vollständig neu bearbeitet wurde, ist ein Beweis für die Beliebtheit des Buchs.

Aus den Besprechungen über die früheren Auflagen:

Zeitschrift für Elektrochemie: Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Antropoff-Kursus eine pädagogisch und wissenschaftlich einwandfreie vollständige Einführung in das Chemiestudium bietet, die zum Gebrauch an Unterrichtsanstalten für Chemiker, Lehramtskandidaten und verwandte Studien warm empfohlen werden kann.

Das Werk kann durch jede Buchhandlung bezogen werden.

LEOPOLD VOSS / VERLAG / LEIPZIG

in

tr. 1



ekt

hle

mi

ufla

M. 2

uche

lesu

lt wi

ktik

, V

jische

e. D

r all

arbe

poft

g in

ehran

rd

Z I